
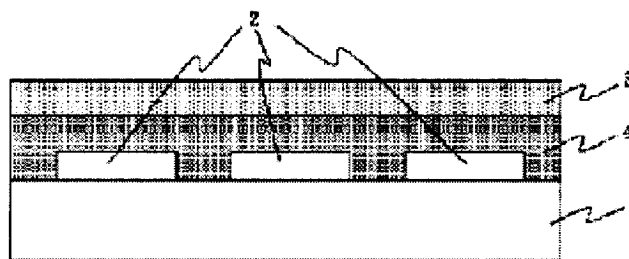


**COLOR FILTER AND ORGANIC MULTICOLOR LIGHT EMITTING ELEMENT****Publication number:** JP2000111721**Publication date:** 2000-04-21**Inventor:** KANNO TOSHIYUKI; TOMIUCHI YOSHIMASA;  
KAWAGUCHI GOJI**Applicant:** FUJI ELECTRIC CO LTD**Classification:****- international:** *G02B5/20; G02B5/22; H05B33/12; H01L27/32;*  
*G02B5/20; G02B5/22; H05B33/12; H01L27/28; (IPC1-*  
*7): G02B5/20; H05B33/12***- european:** G02B5/20A; G02B5/22D**Application number:** JP19980278146 19980930**Priority number(s):** JP19980278146 19980930**Also published as:** GB2344346 (/**Report a data error he****Abstract of JP2000111721**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a color filter having a protective layer which is excellent in transparency, adhesion property, heat resistance, water resistance, chemical resistance, high hardness, smoothness and productivity in succeeding processes and which gives no influences on a color conversion pattern layer, and to provide an org. multicolor light-emitting display device having the color filter above described. **SOLUTION:** This color filter consists of a transparent supporting substrate 1, pattern layer 2 formed on the supporting substrate 1 by patterning a resin film containing dyes, protective layer 4 which covers the supporting substrate 1 and pattern layer 2 and is formed as a transparent and flat film, and transparent electrode 3 formed on the protective layer 4. The protective layer 4 is formed by wet film forming method of a mixture of a polymerizable component (a) and (b) metal-contg. compds., and then subjecting the film to crosslinking polymn. by radiation and/or heat. The polymerizable component contains monomers, oligomers and/or polymers which have hydroxyl groups, carboxyl groups or amino groups and which are polymerizable with radiation and/or heat.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-111721

(P2000-111721A)

(43)公開日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 B 5/20

H 0 5 B 33/12

識別記号

1 0 1

F I

G 0 2 B 5/20

H 0 5 B 33/12

1 0 1

E

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

2 H 0 4 8

3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平10-278146

(22)出願日

平成10年9月30日(1998.9.30)

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 菅野 敏之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 富内 芳昌

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 100096714

弁理士 本多 一郎 (外1名)

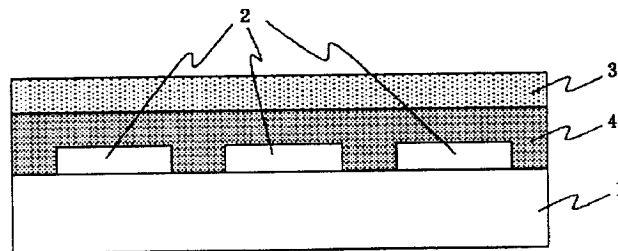
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カラーフィルターおよび有機多色発光表示素子

(57)【要約】

【課題】 透明性、密着性、耐熱・水・薬品性、高硬度性、平滑性、後工程での生産に優れ、しかも色変換パターン層への影響のない保護層を有するカラーフィルターおよびこれを具備する有機多色発光表示素子を提供する。

【解決手段】 透明な支持基板と、該支持基板上に配置され、色素を含有する樹脂膜をパターン化して形成されたパターン層と、該支持基板および該パターン層を被覆して、透明かつ平坦に成膜された保護層と、該保護層上に形成された透明電極とを備えたカラーフィルターにおいて、前記保護層が、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有する放射線および/または熱重合性のモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーを含む重合性成分(a)と、金属含有化合物(b)とが混合され湿式法で成膜された後、放射線および/または熱による架橋型重合反応により形成されてなる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明な支持基板と、該支持基板上に配置され、色素を含有する樹脂膜をパターン化して形成されたパターン層と、該支持基板および該パターン層を被覆して、透明かつ平坦に成膜された保護層と、該保護層上に形成された透明電極とを備えたカラーフィルターにおいて、

前記保護層が、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有する放射線および／または熱重合性のモノマー、オリゴマーおよび／またはポリマーを含む重合性成分

(a) と、金属原子との間で形成された炭素数 1 ～ 18 のアルコキシド、フェノキシド、アシレートまたはキレートからなる金属含有化合物 (b) とが混合され湿式法で成膜された後、放射線および／または熱による架橋型重合反応により形成されてなることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項 2】 前記放射線および／または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび／またはポリマーが (メタ) アクリロイル基を有し、かつ前記金属原子が Al、Zr、Si、In、Zn、Ni、Ti および Cu からなる群から選ばれた請求項 1 記載のカラーフィルター。

【請求項 3】 前記保護層に前記金属含有化合物 (b) が、前記放射線および／または熱重合性のモノマー、オリゴマーおよび／またはポリマー 100 重量部に対して 1 ～ 100 重量部の範囲内で含まれる請求項 1 または 2 記載のカラーフィルター。

【請求項 4】 前記保護層が、ガラス転移温度が 140℃以上、膜厚が 15 μm 以下、表面の平坦化の凹凸が 0.2 μm 以下である請求項 1 ～ 3 のうちいずれか一項記載のカラーフィルター。

【請求項 5】 前記パターン層に含まれる色素の少なくとも一部が、色変換機能を有する色素からなる請求項 1 ～ 4 のうちいずれか一項記載のカラーフィルター。

【請求項 6】 カラーフィルター上に、電荷を注入することにより発光する有機発光層を配設する有機エレクトロミネッセンス素子を備え、該カラーフィルターが前記有機発光層からの発光により多色発光する有機多色発光表示素子において、

前記カラーフィルターとして、請求項 1 ～ 5 のうちいずれか一項記載のカラーフィルターを具備することを特徴とする有機多色発光表示素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高精細、耐環境性および生産性に優れた多色表示を可能とするカラーフィルターおよび該カラーフィルターを具備する有機多色発光表示素子に関する。詳しくは、イメージセンサー、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサー、テレビ、ファクシミリ、オーディオ、ビデオ、カーナビゲーション、電機卓上計算機、電話機、携帯端末機および産

業用の計器類等の表示用のカラーフィルターおよび該カラーフィルターを具備する有機多色発光表示素子に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 近年、情報の多様化が進んでいる。その中で固体撮像素子をはじめ情報分野における表示デバイスには「美、軽、薄、優」が求められ、さらに低消費電力、高速応答へ向けて活発な研究開発が進められている。特に、高精細なフルカラー化への表示デバイスの考案が広くなされている。

【0003】 固体撮像素子におけるカラー画像用素子や、1980年当初に開発された液晶表示デバイスが実用化されてから、これら素子をフルカラー化する上で、図 1 に示すようなカラーフィルターは不可欠な部材である。図 1 に示すカラーフィルターでは、支持基板 1 上に色分解パターン層 2 が設けられ、さらにその上に保護層 4 と透明電極 3 とが設けられている。

【0004】 このカラーフィルターには、①カラードットの高精細、高透過、高コントラスト化、②ブラックマトリックスの高光学濃度と高精細化、③耐久性、平坦性、④後の製造工程における耐薬品性、耐熱性、⑤量産性等の性能が要求される。

【0005】 かかるカラーフィルターの製造方法には、①染色法、②顔料分散法、③印刷法等がある。これらのうち、①の染色法は、ゼラチンに代表される染色可能なレジストを各波長の染料で染色液中にて染色させることから、精細な色と高透過率である特徴を有するが、耐光性、耐熱性、耐薬品性および防湿性に劣る。また、②の顔料分散法は、アクリル樹脂に代表されるレジスト材にフタロシアニン系 (青、グリーン)、アントラキノン系 (赤) 等の顔料を平均粒径 0.1 μm 以下に微細化して、カラーレジストをパターン化する。そのために、染色法に比べ耐性は良好であるが、光透過性に劣る。また、露光の際に酸素遮断膜を使用することから工程がかかることとともに、微細なパターン性能が若干落ちる。さらに、③の印刷法は簡便な方法ではあるが、表面性が悪く、精細な色を出すことが困難であり、また微細なパターン形成が得にくい。

【0006】 以上の方法等で形成された色変換パターン層におけるラインパターンにおいて、保護層 (保護膜) として要求されるのは、

- ①着色材 (染料、顔料) への影響 (退色、色調変化等) がないこと、
- ②パターンの変形を起こさないこと、
- ③パターン層と支持基板に密着性がよく、透明電極層をはじめとした後の工程で形成された層とも密着性がよいこと、
- ④透過率がよいこと (可視に吸収がないこと)、
- ⑤耐熱性、耐薬品性、耐水性等がよいこと、
- ⑥表面の平滑性がよく且つ硬度が高いこと、

⑦透明電極層等の後工程に耐えること、などの化学的、光学的、機械的な性能である。これらの要求性能に対して、液晶用等の保護層として下記に挙げる材料が提案されている。

【0007】即ち、ラインパターンの形状を維持し、色素への化学的な影響が少なく、基板の絶縁化、平坦化、あるいは発光素子の物理的、機械的な破壊を防止する保護層形成材料としては、アクリル系樹脂（特開昭60-216307号）、エポキシ系樹脂（特開平4-97102号、特公平3-8652号）、ポリイミド系樹脂（特開平1-229203号）、シリコン系樹脂（特開平6-19216号、特開平8-279394号、特開平9-49902号）など多種多様なコート剤が提案されている。

【0008】しかし、上記材料は、膜を形成するために紫外線照射や200℃以上の高温での熱処理が必要であることから、下地となる色分解パターン層の色素の特性を低下させずに、高精細のパターンを維持し、端部段差部を維持して高平坦化を図り、且つ後の製造工程に耐えられる保護層を形成することは非常に困難であり、保護層に対する上記要求性能および優れた量産性という課題はいまだに十分な解決に至っていない。

【0009】これまでは液晶表示素子等に対するカラーフィルターやその保護層について説明してきたが、視野角依存性、高速応答性等の特徴を有する素子として、1980年の後半にタン（Tang）らによって、有機分子の薄膜積層構造を有し印加電圧10Vにおいて1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得られる積層型有機エレクトロルミネッセンス（以下「有機EL」という）素子が報告されてから（Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)）、有機EL素子は実用化に向けての研究が活発に行われ、また有機高分子材料を用いた同様の素子も活発に開発が進められている。その結果、有機EL素子に対するカラーフィルターの研究開発も活発に行われるようになってきた。

【0010】有機EL素子は低電圧で高い電流密度が実現できるため、無機EL素子やLEDに比べて高い発光輝度と発光効率が期待でき、さらに自発光型素子である。したがって、有機EL素子を用いた多色発光表示素子は、①高輝度と高コントラスト、②低電圧駆動と高い発光効率、③高解像度、④高視野性、⑤速い応答速度、⑥微細化とカラー化、⑦軽さと薄さ等の優れた特徴を期待でき、以上の点から「美、軽、薄、優」なフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。

【0011】有機EL発光素子の構成は、透明電極上に有機高分子薄膜を積層する、代表的な積層構造をとり、例えば、

- (1) 陽極（透明電極）／有機発光層／陰極（電極）
- (2) 陽極（透明電極）／正孔注入層／有機発光層／陰極（電極）

(3) 陽極（透明電極）／有機発光層／電子注入層／陰極（電極）

(4) 陽極（透明電極）／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極（電極）

などの層構成が挙げられ、かかる層構成は、特開平5-21163号、特開平5-114487号、特開平5-94876号、特開平5-94877号、特開平5-125360号、特開平5-134430号、特開平6-200242号、特開平6-234969号、特開平7-11245号、特開平7-11246号、特開平7-142168号、特開平7-282975号、特開平8-213171号、特開平8-227276号、特開平8-236273号、特開平8-279394号、特開平8-302340号、特開平8-315981号、特開平9-022782号、特開平9-102393号、特開平9-153395号、特開平9-204983号、特開平9-204984号、特開平9-204985号、特開平9-209127号、特開平9-232075号、特開平9-272864号、特開平9-283279号、特開平9-293589号、特開平9-298090号、特開平9-306666号、特開平9-306668号、特開平9-330791号、特開平9-330792号、特開平10-012378号、特開平10-012379号、特開平10-012380号、特開平10-012383号、特開平10-022072号、特開平10-022076号、特開平10-039792号、特開平10-069981号、特開平10-083889号、特開平10-092583号、特開平10-106746号、特開平10-106753号、特開平10-125471号、特開平10-125472号、特開平10-125473号等の各公報に開示された手法にて形成することができる。

【0012】かかる有機EL素子の課題は、①内部にキャリアを有しない有機絶縁体からなるが故に外部から効率よくキャリアを注入しなければいけないこと、②注入された正孔／電子キャリアの輸送効率の向上と再結合の確率を高め発光効率の向上を図ること、③有機薄膜材料が熱、水分、ガス等による膜質の変化を防ぎ得、物理的、化学的に安定で、形成された膜の界面、表面が平滑であること、さらに重要な点として④多色発光のカラーバランス、高輝度と高発光効率を得ること、が必要であるということが挙げられる。

【0013】しかし、今日では、既に東北パイオニア社によって車搭載用の緑色モノクロ有機ELディスプレイが1997年の11月より製品化されており、今後は多様化する社会のニーズに応えるべく、高速応答性、多色表示、高精細なフルカラー表示として有機EL素子ディスプレイの実用化が急がれる。特に、高性能表示デバイスとしてかかせない性能は精細なカラー表示機能である（機能材料、第18巻、No. 2、第96頁以降参

照)。

【0014】有機EL素子を用いた多色表示の方法としては、①三原色の有機EL素子を順次パターンニングして平面上に配設したもの、②白色有機発光素子に三原色

(赤、緑、青)のカラーフィルターを設置したもの、③青色有機発光素子に、蛍光色素を利用した色変換フィルターを設置して、青色光をより長波長の蛍光(緑、赤)へ色変換させて三原色を発光する方法(特開平3-152897号、特開平5-258860号公報)、④マイクロキャビティ方式、⑤RGB発光積層方式、⑥電圧制御方式等が提案されている。

【0015】しかし、①の三原色の有機EL素子を順次パターンニングして平面上に配設した場合、各有機EL素子層のパターンニングはフォトリソグラフィ法(以下「フォトリソ法」と略す)で行われるため、繰り返し暴露される現像工程によって素子自身の効率が大きく低下する。また、工程的にも非常に複雑なものとなる等の理由から、量産が困難である。さらに、各色の発光効率の高い材料が得られておらず、特に赤色の発光効率が現状では低いことから、実用化に至っていない。次に、④の方式は、プロセスが複雑であるという問題がある。また、⑤の方式は、表示品位や利用効率の点では理想的であるが、精細なパターンと駆動方式が現実的には困難である。さらに、⑥の方式は、電圧による色の変化の範囲や階調表示等の面で多くの問題がある。以上の点を踏まえると、カラーフィルター方式の②および③の技術が現実的で実用化が可能であるといえる。

【0016】しかし、これらのうち、②の白色有機発光素子を利用したカラーフィルター方式では三原色の一色の発光効率が3分の1に制限されてしまい、効率の面で不利である。さらに、十分な輝度を安定して得られる白色有機発光素子がいまだ得られていないのが現状である。なお、かかるカラーフィルターは、上述の液晶用と類似のタイプのものが使用可能であるが、後の製造工程に耐えられ、且つ光学的、物理的、化学的、機械的に優れた保護層が要求され、いまだに十分に実用に耐え得るものは得られていない。

【0017】③の色変換方式のカラーフィルターは、発光素子の有機色は白色に限定されず、より輝度の高い有機発光素子を光源に用いることができ、特に青色発光の素子を用いた色変換方式では長波長への変換効率を60%以上得ることが可能となり、原理上最も効率的である。この方式のカラーフィルターは、図2に示すようになる。即ち、支持基板1上に色変換パターン層2が設けられ、さらにその上に保護層4と透明電極3とが設けられている。

【0018】この蛍光色素を利用したカラーフィルターを設置して、青色光をより長波長の蛍光(緑、赤)へ色変換させて三原色を発光する方法としては、有機EL素子の発光域の光を吸収し、可視光域の蛍光を発光する蛍

光材料をフィルターに用いる色変換方式が提案されている(特開平3-152897号、特開平5-258860号)。かかる蛍光体層を設置する色変換方式の利点は、蛍光体の吸収効率と蛍光効率の積で発光効率が決定されるため、吸収効率と蛍光効率が高い蛍光体を使用すれば、変換効率が非常に高い高効率な三原色発光が可能となることである。以上の理由から、蛍光体層による色変換を利用した三原色表示法が最も有利で実用化に近いと期待されている。

【0019】上記③の色変換方式のカラーフィルターについての課題は、上述した有機EL素子自体の課題と、色変換効率の高い変換色素の開発や該色素の化学的、機械的、物理的耐性に優れ、微細なパターン形成を可能とし、且つ後の製造工程に対する耐性に優れたカラーフィルターの開発である。

【0020】より具体的には、色変換カラーフィルター方式で多色発光表示素子化する場合、上述の液晶表示デバイスでもいえることであるが、特に、色変換カラーフィルターと有機EL素子との間の距離が挙げられる。この距離が広くなるに従い、隣接するピクセルの発光が漏れ易くなるため、視野角特性は悪くなる。従って、色変換パターン層と有機EL素子間の距離は短い程、視野角特性が良好となる。このことから、本来は色変換パターン層の上面へ直接透明電極、および有機EL素子発光層を形成することが光学的に望ましい。

【0021】また、有機EL素子の発光を、目的の波長の光に変換する色変換カラーフィルターは、変換目的で使用される色変換色素が特定波長の光、水分、熱、有機溶剤に非常に弱く、これらにより容易に機能を失活してしまうことから、多色発光表示素子の構成およびカラーフィルターの製法には様々な制約を伴うことが挙げられる。

【0022】色変換カラーフィルターに用いられる変換色素には、例えば特開平8-78158号、特開平8-222369号、特開平8-286033号、特開平9-106888号、特開平9-208944号、特開平9-245511号、特開平9-330793号、特開平10-12379号等の公報に開示されているローダミン系、ピリジン系、オキサジン系、クマリン系色素、シアニン系等の蛍光色素が使用される。

【0023】上述したように、蛍光色素は、光、熱、あるいは有機溶剤の影響により、しばしば蛍光波長の変化や消光を起こすことが知られている。また、光反応の際に開始剤や反応性モノマーから発生するラジカル種やイオン種によっても脱色したり、消光を起こすことがある(特開平7-268010号公報)。従って、色変換パターン層の上面へ直接透明電極および有機EL素子発光層を形成しようとした場合、透明電極のスパッタ工程で生じる熱やプラズマ、あるいは透明電極パターンニングの際に使用する剥離液等により、色変換パターン層が容易

にその機能を消失してしまうという問題がある。

【0024】かかる色変換パターン層は、上記色素に対するマトリックス材料として高透明性で色素に対して化学的な影響がないものが好ましく、例えば特開平8-222369号公報に記載されているものを挙げることができ、またポリビニルアルコール系、ポリアクリレート系、ポリアミド系、エポキシ系、ポリウレタン系等に代表される、液晶用に用いられている樹脂系も用いられる。例えば、フォトリソ法が適用できる感光性樹脂としては(メタ)アクリル系、ポリケイ皮酸系、環化ゴム系等の反応性ビニル基を有するレジスト材料が挙げられる。また、無機蛍光体の場合と同様に、有機蛍光色素を液状レジスト(感光性ポリマー)中に分散、可溶させ、これをスピコート法でパターンニングする方法(特開平5-198921号、特開平5-258860号公報)、ロールコート法や印刷法等、上述のカラーフィルターの製造法の使用が容易に類推でき、またパターンニング法は上記印刷法やフォトリソ法等が用いられ、特にフォトリソ法が高精細なパターンニング法として好ましいといえる。

【0025】しかし、上述のようにして色変換パターン層を形成する場合、各色に対応する蛍光材料の変換性能(効率/色調)の違いにより、所望の色調を得るためには各色の色素層の膜厚が異なるという問題が生ずる。即ち、図3に示すように透明基板1上の色変換パターン層2に段差を生じる。この段差上へ直接透明電極3および有機EL素子層を形成すると、上述したように、この色変換パターン層の段差や色素の特性から後の製造工程において、電極の断線や変換色素およびパターンニング形状へのダメージ等をはじめ、光学的に有機発光層の膜厚ムラが発生し易くなり、カラーフィルターの機能性を低減させるとともに、有機EL素子層の安定した発光が得られなくなる。この結果、高精細な多色発光表示素子が得られないという問題が生じる。

【0026】以上の点から、色変換パターン層2上に直接透明電極3を形成することは、非常に困難となる。故に、色変換パターン層2と透明電極3との間に保護層4を設けることが必要条件となり、発光特性、視野角特性、色再現性、保存安定性、駆動安定性等の良好な多色発光表示素子を実用化に導く上で重要な役割を担うことになる。

【0027】かかる保護層に要求される特性としては、上述の液晶用表示素子用として代表されるカラーフィルターの保護層に対する要求項目に加え、上述したように変換色素には光、熱、溶剤等に対する制約があり、また色変換パターン層に段差がある等の点から、特に下記の性能がさらに要求される。

【0028】即ち、(i) 蛍光体層のパターン侵食や機械性の失活を起こさないこと、(ii) 色変換パターン層の段差を埋めることができ、視野角特性を良好に保つた

めに、できるだけ薄い膜厚(数 $\mu\text{m}$ 程度)の成膜が可能なこと、(iii) 光透過性がよいこと、(iv) 耐熱性があること、(v) 表面に突起等のない高平滑性であること、(vi) 色変換パターン層および基板との密着性が良好であること、(vii) 耐薬品性に優れていること、(viii) 防湿性に優れていること、(ix) 残留モノマーや溶剤などの脱ガスがないこと、(x) ある程度の機械的強度を備えていること、(xi) 膜に異物の突起がないこと、(xii) 後の製造工程に耐えること等が挙げられる。以上の特性を満たす保護層は、有機EL素子層からの発光を減衰または散乱されずに効率よく色変換層に吸収させることのできる透明であり、電気的に絶縁性を有し、且つ色変換パターン層の膜厚段差(凹凸)を平坦化するのみならず、外部からの光や薬品、溶剤等の化学的要因や衝撃、積層等における応力等の物理的、機械的要因から色変換パターン層を保護する役割を果たすことができ、色変換特性や有機発光素子の寿命安定性にも悪影響を与えない多色発光表示素子の実用化が可能となる。

【0029】この点について、以下に示す各種方法が提案されているが、これらの要求特性の全てを満足する保護層はいまだ実現されてはならず、有機EL素子多色発光、フルカラー化の大きな課題となっている。

【0030】先ず、保護層の形成法には乾式法(スパッタ法、蒸着法、プラズマ法等)と湿式法(スピコート法、ロールコート法、キャスト法等)が考えられる。しかし前者の方法ではシリカ、アルミナ、チタン等に代表される無機材料からなる薄膜(特開平7-104114号公報等)、またパリレン、ポリアミド等の高分子膜等が挙げられるが、色変換パターン層に対して、熱による色素への影響を防止し、且つ段差を均一に埋め、高平坦化することが難しく、またプロセス的(生産性等)に難がある等、基本的な多くの問題がある。

【0031】これに対し、湿式法による成膜は数多く検討されており、この保護層用の材料は上記材料をはじめ、光硬化型樹脂および/または熱硬化型樹脂であり、イミド変性シリコーン樹脂(特開平5-134112号、特開平7-218717号、特開平7-306311号公報等)、無機金属化合物( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 等)をアクリル、ポリイミド、シリコーン樹脂等中に分散させたもの(特開平5-119306号、特開平7-104114号公報等)、紫外線硬化型樹脂としてのエポキシ変性アクリレート樹脂(特開平7-48424号公報)、アクリレートモノマー/オリゴマー/ポリマーの反応性ビニル基を有する樹脂、レジスト樹脂(特開平6-300910号、特開平7-128519号、特開平8-279394号、特開平9-330793号公報等)、ゾルーゲル法の無機化合物(月刊ディスプレイ1997年、第3巻、第7号に記載、特開平8-27934号等公報)、フッ素系樹脂(特開平5-36475号、特開平9-330793号等公報)などが挙

げられ、また保護層の構成として色変換パターン層の上面に絶縁性無機酸化膜を形成し、更に有機高分子からなる公知の保護膜を形成する方法も提案されている（特開平8-279394号公報）。しかし色変換パターン層上に直接無機膜を形成することは上述したように熱衝撃等による色素へのダメージとともに機械的応力がかかり、パターンの変形を生じる可能性がある。更に、有機高分子材料からなる保護層を順次設けることは熱または光がさらに加わることで、さらなる色素へのダメージを与えることになり、製造工程的にも多くの課題を含むことになる。

【0032】また、通常の液晶表示用やイメージセンサー等のカラーフィルターの保護膜用の材料として、代表的な光硬化型または熱硬化型あるいは併用型の（メタ）アクリレート系およびエポキシ等の変性型樹脂では、極性反応性ビニル基を有し、また開始剤から発生するラジカル種やイオン種によって、変換色素に対して失活等への影響がある。即ち、用いられる蛍光色素は、光、とりわけ強い紫外線光の照射によって、2量体化し、発色団の $\pi$ 共役が切断され、色素本来の蛍光への色変換が阻害されることがある。このため、色変換膜の保護層に、光硬化型の樹脂、特に紫外線硬化型の樹脂を使用する場合、蛍光材料（色変換色素）へ悪影響を与えることがあり、成分、反応機構、紫外線強度を考慮する必要がある。

【0033】さらに、200℃を超える高温で硬化するようなポリイミドをはじめとする高温硬化樹脂の使用は、色変換パターン層の蛍光色素とマトリクス材料との兼ね合いから、熱により色変換特性が低下する。特性を保持するためには200℃以下での成膜が望ましく、200℃を超える高温で硬化するようなポリイミドをはじめとする高温硬化型樹脂の使用は、大きな問題を含んでいる。

【0034】さらにまた、蛍光体は光硬化型あるいは熱硬化型樹脂のモノマー成分や溶剤によっても侵食されるため、これらによっても解像度の低下、色変換効率の低下等の不都合を生じる。

【0035】一方、カラーフィルターの代表的なコート方法のゾルーゲル法（月刊ディスプレイ1997年、第3巻、第7号、第119頁等）を使用して、 $-Si-O-Si-$ 結合で立体的に架橋させた無機材料（ストレートシリコン樹脂）をコートする方法は、優れた耐熱性、耐候性、耐溶剤性、高硬度といった利点を有する。そのため、耐熱性が一般の有機樹脂に比べて格段に優れている。また、耐環境性においても、変色、チョーキングなどの塗膜の分解劣化の傾向が有機樹脂に比べ非常に少ない。さらに、優れた撥水性、耐湿性、耐水性も示す。かかるストレートシリコン樹脂は、有効成分がシリコンのみからなるもので、他のシリコン製品と同様に $-Si-O-Si-$ 結合を主鎖とし、メチル基など

のアルキル基、フェニル基などの芳香族基を側鎖に持つが、硬化後は非常に架橋密度の高い、三次元架橋構造を形成し、固い皮膜を形成する等の利点を有する。しかしながら、この方法では、サブミクロンオーダーの膜厚しかコートできず、厚さ数 $\mu m$ もの蛍光体層をコートしてもその段差を埋めることができないために、均一で平滑な保護層の形成を行うことができない。粘度を上げたり、重ね塗りすることで、厚い膜を塗布成膜した場合には、応力変性に弱くなり、クラック等の破壊が発生し、パターンに悪影響を及ぼすことになる。更に、この方法は、完全硬化に240℃以上の焼成が必要であり、このような高温では蛍光材料を失活させるという不具合がある。

#### 【0036】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、保護層を色変換パターン層上に形成するには多くの制約があり、色変換カラーフィルターの保護層は蛍光材料の特性を低下させず、また保護層自体に異物の混入や膜の表面欠陥、突起がないことが不可欠である。これらがあると、ダークスポットと称する、表示欠陥を起こすことになる。いずれにしても、蛍光材料の特性の低下や表示欠陥を全く伴わない保護層の材料や構成はいまだ見出されていないのが現状である。

【0037】本発明は上述の問題に鑑みてなされたものであり、表示素子用／イメージセンサー用をはじめ、特に高性能な多色発光表示素子としてのカラーフィルター用の保護層として、透明性、密着性、耐熱・水・薬品性、高硬度性、平滑性、後工程での生産に優れ、しかも色変換パターン層への影響のない保護層を有するカラーフィルターおよびこれを具備する有機多色発光表示素子を提供することを目的とする。

#### 【0038】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記多くの課題を解決するために、カラーフィルターにおける変換特性と有機発光EL素子の寿命安定性に悪影響を及ぼすことがないカラーフィルター用保護層について鋭意研究した結果、かかる保護層として、特定の重合性化合物と、特定の金属含有化合物とからなる重合生成物を用いることにより、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0039】即ち、本発明のカラーフィルターは、透明な支持基板と、該支持基板上に配置され、色素を含有する樹脂膜をパターン化して形成されたパターン層と、該支持基板および該パターン層を被覆して、透明かつ平坦に成膜された保護層と、該保護層上に形成された透明電極とを備えたカラーフィルターにおいて、前記保護層が、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有する放射線および／または熱重合性のモノマー、オリゴマーおよび／またはポリマーを含む重合性成分（a）と、金属原子との間で形成された炭素数1～18のアルコキシ

ド、フェノキシド、アシレートまたはキレートからなる金属含有化合物（b）とが混合され湿式法で成膜された後、放射線および／または熱による架橋型重合反応により形成されてなることを特徴とするものである。

【0040】前記放射線および／または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび／またはポリマーは、好ましくは（メタ）アクリロイル基（メタクロイル基またはアクリロイル基）を有し、また前記金属原子は、好ましくはAl、Zr、Si、In、Zn、Ni、TiおよびCuからなる群から選ばれる。また、前記金属含有化合物

（b）は、好ましくは前記放射線および／または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび／またはポリマー100重量部に対して1～100重量部の範囲内で含まれる。さらに、前記保護層は、ガラス転移温度が140℃以上、膜厚が15μm以下、表面の平坦化の凹凸が0.2μm以下であることが好ましい。

【0041】前記パターン層に含まれる色素の少なくとも一部は、好ましくは色変換機能を有する色素からなる。

【0042】また、本発明は、カラーフィルター上に、電荷を注入することにより発光する有機発光層を配設する有機エレクトロルミネッセンス素子を備え、該カラーフィルターが前記有機発光層からの発光により多色発光する有機多色発光表示素子において、該カラーフィルターとして本発明のカラーフィルターを具備することを特徴とするものである。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に基づき実施の具体的な形態につき説明する。図1は、透明支持基板1上に赤、緑、青の染料または顔料からなる色分解パターン層2を形成し、次いで保護層4と透明電極3とを順次形成した、本発明の一実施の形態に係るカラーフィルターの断面図である。また、図2は、図1における色分解パターン層2の代わりに色変換パターン層2を形成せしめた他は同様にして得た、本発明の他の一実施形態に係るカラーフィルターの断面図である。さらに、図3は、図2に示す色変換パターン層2と透明支持基板1のみの断面図である。さらにまた、図4は、上記カラーフィルター上に有機EL発光素子を積層した色変換方式の有機EL表示デバイスの断面図の一例を示す。図4中、5は有機EL素子用有機積層膜であり、下から正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層の順に積層されており、その上に陰極電極6が設置されている。透明電極3と保護層4との間にあるパシベーション膜7は単層コートの場合は不要である。尚、図1に示す色分解パターン層とは、例えば、有機発光層からの発光色と色純度を揃えるためのカラーフィルターのことであり、図2に示す色変換パターン層とは有機発光層からの光を吸収して発光し得る蛍光体層のことである。

【0044】本発明においては、透明な支持基板1とそ

の支持基板上面に配設した染料または顔料からなる色分解または色変換パターン層2上に、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を含有する放射線重合性（紫外線または可視重合等）および／または熱重合性を有するモノマー、オリゴマーおよびポリマー成分を含有する重合性成分（a）と、金属原子との間で形成された炭素数1～18のアルコキシド、フェノキシド、アシレートまたはキレートからなる金属含有化合物（b）とが混合され湿式法で成膜され、しかる後、放射線により、または熱により、あるいは両者により架橋型重合反応が行われ、保護層4が形成される。この保護層4の膜厚は、好ましくは15μm以下であり、より好ましくは1～13μmの厚さに塗布形成することにより、上記課題を良好に解決することができる。

【0045】前記放射線および／または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび／またはポリマーが親水性を示す水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を含有することにより、パターン層2、特に色変換パターン層に対し不可侵の溶剤、代表的には水またはアルコール系溶剤に可溶となり、成膜可能となる。また、これらと同じく当該溶剤系に可溶で上記重合性成分（a）の水酸基、カルボキシル基またはアミノ基に対して脱アルコール縮合または水素結合の形成により高分子官能基と架橋反応作用をおこす、上記金属含有化合物（b）を重合性成分

（a）と混合することで、その後の熱重合反応において、末端反応基、好ましくは（メタ）アクリロイル基を重合反応させる。好ましくは、光反応による末端反応基同士を先ず反応させ、その後、好ましくは80～160℃、より好ましくは85～150℃、さらに好ましくは90～130℃の熱を加え、上記金属含有化合物（b）によりさらに架橋反応させる。これにより膜の特性が一段と優れるとともに、支持基板1とパターン層2との密着性が向上する。

【0046】上述のように、重合性成分（a）の官能基（水酸基、カルボキシル基またはアミノ基）と上記の金属含有化合物（b）のアルコキシド、フェノキシド、アシレート、キレートと脱アルコール縮合反応による架橋反応を併用することにより、保護層として要求される色素パターン層に対する不可侵が達成され、光学的、化学的、物理的、機械的耐性に加え、後工程における製造に耐える優れた保護層を得ることができる。

【0047】上記水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有するモノマー成分としては、ビニルアルコール、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレート等の多価アルコールと（メタ）アクリル酸のエステル、フマル酸、マレイン酸のエステル等の重合物、ビスフェノールAタイプまたはノボラックタイプからなるエポキシ系樹脂等が



挙げられる。

【0048】以下に、本発明に使用可能な活性な官能基を有し、且つ末端に（メタ）アクリロイル基を有する放射線および／または熱重合可能な化合物の一例を示す。

#### 単官能化合物

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート  
2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート  
 $\epsilon$ -カプロラクトン- $\beta$ -ヒドロキシエチルアクリレート  
ポリカプロラクトンアクリレート  
N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート  
N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド  
N,N-ジメチルアクリルアミド  
商品名：M-5300、5400、5600、5700等

（東亜合成（株）製）アロニックスシリーズ  
M-5300、5400、5600、5700等

#### 【0049】2官能化合物

ポリウレタンジアクリレート  
商品名：M-215（東亜合成（株）製）  
ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型エポキシジアクリレート  
ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート  
脂環型エポキシジアクリレート  
エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート  
ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート  
フタル酸ジグリシジルエステルジアクリレート  
末端水酸基含有ポリブタジエンエポキシ付加物

（ブロム化）ビスフェノールA型のエポキシジアクリレートおよびノボラック型のポリマー 商品名：リポキシシリーズ（昭和高分子（株））等

#### 【0050】3官能以上の化合物

ペンタエリスリトールトリアクリレート  
トリメチロールプロパン、プロピレンオキサイド付加物トリアクリレート  
ジペンタエリスリトールペンタアクリレート  
グリセロールポリグリシジルエーテルポリアクリレート  
商品名：カラヤッドPET-30、-1040（日本化学（株）製）およびビームセットEM-90（荒川化学（株）製）等

【0051】これらの化合物は単独若しくは混合して使用可能であり、混合した方が一般に膜特性としては良好である。さらに他のモノマー、オリゴマー等とも併用してもよい。また、これらを重合または共重合させ、末端反応基を有するオリゴマー、またはポリマーとして用いてもよい。

【0052】上述したように、従来の放射線重合型における極性モノマーは色素パターン層の色素を侵すが、本

発明に係る官能基（水酸基、カルボキシル基またはアミノ基）が導入されることで、色変換パターン層に用いられる蛍光色素に対しても化学的に影響しないことがわかった。

【0053】更に、放射線および／または熱重合性成分（a）としては、カチオン重合型の水酸基含有エポキシ化合物やチオール化合物も有効である。

【0054】ここで、上記重合性成分（a）中における水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有するモノマー、オリゴマーおよび／またはポリマー成分は、好ましくは10～80重量%、より好ましくは20～70重量%の範囲内とする。

【0055】上記官能基を有する重合性成分（a）を用いる場合、これら成分は色素パターン層の色素を侵すことのない水やアルコール系の溶剤または混合溶剤等に容易に溶解し、塗布が可能で良好な成膜性を示す。しかし、これら成分が80重量%を超えると上記親水性官能基が残基として多く残り、当該官能基で架橋させても残基として過剰となる。この結果、保護膜の親水性が高くなり、耐性等に悪影響を及ぼすことになる。また、逆に10重量%未満の場合は、重合性成分（a）の溶解度が色素パターン層に影響しない溶剤系に対して極めて低下する。また、金属含有化合物（b）と当該官能基との架橋効果も低減してしまう。よって、本発明に係る金属含有化合物（b）と併用しても、所定の保護膜特性が得られない。

【0056】次に、架橋剤として作用する金属アルコキシド、フェノキシド、アシレートまたはキレートからなる金属含有化合物（b）について説明する。中心金属としては、Al、Ti、Si、Zr、In、Zn、NiおよびCu等が挙げられる。これらはいずれも従来法により容易にアルコキシド、フェノキシド、アシレートまたはキレート化することができる。これらの化合物は、水分や高分子中に活性水素原子を有する基、特に水酸基、カルボキシル基またはアミノ基とエステル交換による縮合化して、架橋形成を行う。特に、金属アルコキシドは激しい加水分解性を示し、置換アルキル、アリール基の炭素数が大きくなるに従い、反応速度は遅くなり、tert>sec>n-の順に変化する。また、フェノキシドは一般にアルコキシドより反応速度は遅くなく、更にアセト酢酸エチル、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル等のジケトン、ケトエステル等によりキレート化合物を形成することで、その反応性を制御できる。上記重合性成分（a）の架橋剤としては、上述のいずれの金属のアルコキシド、フェノキシド、アシレート、キレート化合物も適することができるが、特に好適なものとしては、金属アルコキシド、フェノキシド等では金属がTi、Al、Zr、Cuで、かつ炭素数は2～6のものが好ましく、あるいはその複合化合物が挙げられる。

【0057】また、キレート化合物としてはジイソプロポ

キシチタンビス（アセチルアセトネート）またはSi、Zrの同キレート、ジノルマルブトキシチタンビス（エチルアセトアセトネート）またはInの同キレート等が挙げられる。

【0058】末端反応基、特に（メタ）アクリロイル基を有する放射線および／または熱重合性モノマー、オリゴマーおよび／またはポリマーの重合を開始させるには、光等により直接励起させる方法と、間接的に重合開始剤を使用してフリーラジカルを発生させる方法がある。本発明では、どちらの方法も有効であるが、重合開始剤を添加する方法が保護層として安定である。重合開始剤としてはカルボニル化合物に代表される分解型をはじめ、水素引き抜き型、開環型、イオン型等があり、更に、促進剤を併用して反応性を上げることができ、さらにこれらを複合して、反応性をコントロールでき、上述のラジカル種などが色素に悪影響を及ぼすことから適正な組み合わせを適宜選択する。かかる開始剤の濃度は、重合性成分（a）に対して約5重量%以下で使用する事が有効であることがわかった。

【0059】本発明において使用し得る開始剤を商品名で例示すると、  
チバガイギー社（株）製：イルガーキュアー184、651、1173、500、1000、907、369、1700等  
日本化薬社（株）製：CTX、DETX-S、BP-100、BMS、2-EAQ、DMBI等  
精工化学（株）製：セイコールZ、BZ、BEE、BIP、BI等  
等、多くの組み合わせが可能であり、上記開始剤に限定されるものではない。

【0060】上記金属含有化合物（b）は、本発明に係るモノマー、オリゴマーおよび／またはポリマー100重量部に対して、好ましくは1～100重量部であり、より好ましくは10～95重量部で使用する。金属アルコキシド化合物が多くなると色素パターン層上でクラックが発生し、一方少ないと架橋密度が低下して、膜の耐性が低下する。

【0061】重合性成分（a）と金属含有化合物（b）との混合組成物をパターン層2上に塗布する際に用いる溶剤としては、色素を侵食しない、水またはアルコール系溶剤（例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、nまたはイソブタノール等）またはこれらの混合溶剤が挙げられる。目的の膜厚と平滑性を得るために濃度をコントロールして当該混合組成物を溶解させる。塗布方法としてはスピンコート法、ロールコート法、ディッピング法等を使用でき、あるいはこれらを併用することもできる。これらにより、均一且つ高平坦な膜が得られる。

【0062】その後、放射線照射（電子線硬化、紫外線硬化または可視硬化等）または熱硬化により、あるいは

双方による硬化により重合性成分の末端基、特に（メタ）アクリロイル基の重合により、重合反応を起こさせる。好ましい重合方法は照射量を制御した紫外線硬化である。その後、重合性成分（a）の官能基（水酸基、カルボキシル基、またはアミノ基）と上記金属含有化合物（b）とを、前記好適範囲内の熱を加えることにより、架橋反応させる。

【0063】保護層4の膜厚は、好ましくは15μm以下、より好ましくは1～13μmで、表面凹凸が0.2μm以下の平滑で、透明で、しかもガラス転移温度が140℃以上の膜となる。その結果、化学的、物理的、機械的強度があり（鉛筆硬度試験：4H以上）、かつガスバリア性に優れた高分子-無機複合材料からなるハイブリットな保護層を作製することによって、目的とする優れた保護層が得られる。

【0064】また、本発明に係る保護膜中に紫外線吸収剤、レベリング剤等を添加してもよく、更に、該保護層上にSiO<sub>2</sub>、SiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の光学的に影響のない無機膜をスパッタ法にて300nm以下のパシベーション薄膜7として形成してもよい。しかる後、本発明に係る保護膜上に透明電極3をスパッタ法で形成することにより、高品質なカラーフィルターが得られる。これは、十分に実用に耐えることが分かった。

【0065】特に、色変換パターン層を用いる色変換方式のカラーフィルターにおいては、本発明に係る保護層によって、色変換膜からの脱ガスの発生による有機EL素子の劣化の抑制や、有機溶剤に対するバリア性を持たせることも可能である。有機EL素子（陽極、有機層、陰極）形成工程時に、カラーフィルター材料を、水分やモノマー等の低分子化合物より保護したり、経時変化や素子駆動時の熱によってカラーフィルター等から発生する水分、酸素、モノマー、その他の低分子量成分を遮断し、本発明のカラーフィルターの保護層上に形成される有機EL素子が長期にわたって安定して駆動することを可能にする。

【0066】本発明によって、カラーフィルターの色変換機能が維持され、かつ色段差の平坦化を最小限の膜厚の結合層にて達成でき、有機EL素子を形成するプロセスにおけるダメージが少なく、また視野角特性の高い多色発光表示素子が得られる。

【0067】本発明における保護層用の材料としては、成膜が可能で透明性（400～700nmの範囲で透過率50%以上）と、後工程および素子駆動時の熱に対する耐熱性があれば、特に制限はない。

【0068】図1および図2は、夫々本発明の保護層により表面を保護した色分解方式および色変換方式のカラーフィルターの断面図であり、色変換式のカラーフィルターではガラス基板等の支持基板1上に赤色色素層、緑色色素層、青色色素層が平面上に配設される。各色素層の形成法に関しては特に制限はなく、例えばフォトリソ

グラフィー、ミセル電解法、スクリーン印刷法等が利用できる。

#### 【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。以下に発光パネル作製実施例を示す。なお、本実施例において有機EL層の材料としては、一例として、陽極にインジウム錫酸化物（ITO）を、有機発光層としては銅フタロシアニン（CuPc）、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（ $\alpha$ -NPD）、4, 4'-ビス（2, 2-ジフェニルビニル）ビフェニル（DPVBi）、アルミキレート（Alq）を用いたが、有機EL層の材料としてはこの限りではない。

#### 【0070】実施例1色変換フィルター形成

ガラス透明基板上に、カラーフィルターブルー材料（富士ハントエレクトロニクステクノロジー製：カラーモザ

イクCB-7001）をスピンコート法にて塗布後、フォトリソグラフ法によりパターンニングを実施し、青色変換パターン層の0.1mmライン、0.33mmピッチ、膜厚5 $\mu$ mのラインパターンを得た。次いで、クマリン6（アルドリッチ製）を分散させたアルカリ可溶型ネガ型レジストをスピンコート法にて塗布後、フォトリソグラフ法を用いて基板上パターンニングし、150℃で加熱して緑色変換パターン層の0.1mmライン、0.33mmピッチ、膜厚10 $\mu$ mのラインパターンを得た。更に、ローダミン6G（アルドリッチ製）を分散させたアルカリ可溶型ネガ型レジストをスピンコート法にて塗布後、フォトリソグラフ法を用いて基板上パターンニングし、120℃で加熱して赤色変換パターン層の0.1mmライン、0.33mmピッチ、膜厚15 $\mu$ mのラインパターンを得た。

#### 【0071】保護層の作製

保護層の塗布液として、

グリセロールポリグリシジルエーテルポリアクリレート （ナガセ化成（株）製 デナコールDA-314）	30重量%
イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート （東亜合成（株）製 アロニックスM-215）	15重量%
ネオペンチルグリコールジアクリレート	5重量%
2-ヒドロ-2-フェノキシプロピルアクリレート （東亜合成（株）製 アロニックスM-5700）	7重量%
開始剤 イルガーキュアー1174（チバガイギー（株）製）	1.8重量%
セイクオール-BBI（精工化学（株）製）	1.2重量%
チタンテトラノールマルブトキド「TBT」（日本曹達（株）製）	40重量%

以上の光重合型高分子誘導体組成物を、イソプロピルアルコール65重量部、水35重量部の混合溶剤で固形分60重量%に希釈し、スピンコーターによって、上記形成したパターン層上に塗布し、高圧水銀灯を用いて500mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーで照射し、その後、100℃のオーブンで30分間加熱乾燥して、硬化させて保護層を形成した。

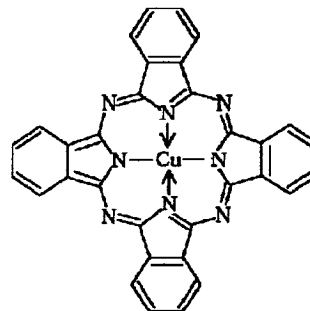
【0072】その後、スパッタ法でITOの透明電極3を形成して色変換カラーフィルターを得た。次いで、多色発光表示素子を得るために以下のようにして有機EL層を形成した。

【0073】有機EL層（陽極、有機層、陰極）の形成  
図4は、本実施例において製作した有機EL層の層構成概略図（断面図）である。色変換カラーフィルター上面に形成した有機EL層は正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極の5層構成とした。

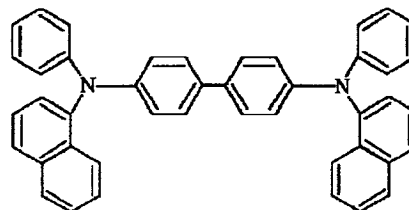
【0074】まず、図2のパターン層上に形成した保護層の上面にスパッタ法にて透明電極（ITO）を全面成膜した。パターンニングはITO上にレジスト剤（東京応化製：OFPR-800）を塗布した後、0.096mmライン、0.11mmピッチのラインパターンが得られるマスクを下地変換層のパターンに位置合わせした上で200mJ/cm<sup>2</sup>（365nm）で露光し、現像液

（東京応化製：NMD-3）により前記のITOラインパターンを得た。

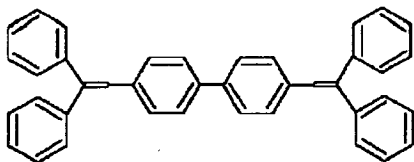
【0075】次いで、基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層と真空を破らずに順次成膜した。成膜に際して真空槽内圧は1 $\times 10^{-4}$ Paまで減圧した。正孔注入層は次式、



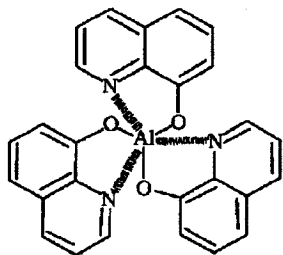
で表される銅フタロシアニン（CuPc）を100nm積層した。正孔輸送層は次式、



で表される4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル( $\alpha$ -NPD)を20nm積層した。発光層は次式、



で表される4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を30nm積層した。電子注入層は次式、



で表されるアルミキレート(Alq)を20nm積層し

グリセロールポリグリシジルエーテルポリアクリレート (ナガセ化成(株)製 デナコールDA-314)	35重量%
ペンタエリスリトールトリアクリレート (東亜合成(株)製 アロニックスM-305)	10重量%
DPHA(日本化薬(株) KAYARAD DPHA)	10重量%
2-ヒドロ-2-フェノキシプロピルアクリレート (東亜合成(株)製 アロニックスM-5700)	10重量%
開始剤 イルガーキュアー651(チバガイギー(株)製)	1重量%
KAYACURE 2-EAQ(日本化薬(株)製)	1重量%
セイクオール-BBI(精工化学(株)製)	1重量%
テトラ-イ-プロボキドチタン「TPT」(日本曹達(株)製)	32重量%

以上の光重合型高分子誘導体組成物を、イソプロピルアルコール65重量部、水35重量部の混合溶剤で固形分60重量%に希釈したものを用い、スピンコーターによって、実施例1で形成したパターン層上に塗布し、高圧水銀灯を用いて500mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーで照射し、その後、100℃のオーブンで30分間加熱乾燥し

イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート (東亜合成(株)製 アロニックスM-215)	35重量%
オリゴエステルポリアクリレート (東亜合成(株)製 アロニックスM-8030)	15重量%
フタル酸エポキシアクリレート (ナガセ化成(株)製 デナコールDA-721)	10重量%
開始剤 イルガーキュアー1174(チバガイギー(株)製)	1重量%
セイクオール-BBI(精工化学(株)製)	1重量%
KAYACURE 2-EAQ(日本化薬(株)製)	1重量%
ジルコンテトライソプロボキド化合物	32重量%

以上の光重合型高分子誘導体組成物を、イソプロピルアルコール65重量部、水35重量部の混合溶剤で固形分60重量%に希釈したものを用い、スピンコーターによって、実施例1で形成したパターン層上に塗布し、高圧

た。

【0076】この後、この基板を真空槽から取り出し、新たに抵抗加熱蒸着装置内に装着した後、陰極として陽極と直交する方向にMg/Ag(10:1の重量比率)を200nm形成した。

#### 【0077】実施例2

保護層の塗布液として、実施例1における光重合型高分子誘導体組成物中の架橋性金属含有化合物を、TBT40重量%に代えてジ-n-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン化合物「TAT」(日本曹達(株)製)40重量%として得た混合高分子組成物を実施例1と同様の溶剤に希釈したものを用いて、これを実施例1で形成したパターン層上に塗布し、硬化させて保護膜を得た。その後、同様の処理により色変換カラーフィルターを得るとともに多色発光有機EL表示素子を作製した。

#### 【0078】実施例3

実施例1における保護層の塗布液に代えて、

て、硬化させて保護層を形成した。その後、実施例1と同様の工程で色変換カラーフィルターおよび多色発光有機EL表示素子を得た。

#### 【0079】実施例4

実施例1における保護層用塗布液に代えて、

水銀灯を用いて500mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーで照射し、その後、120℃のオーブンで30分間加熱乾燥して、硬化させて保護層を形成した。その後、実施例1と同様の工程で色変換カラーフィルターおよび多色発光有

機EL表示素子を得た。

【0080】以上の実施例で形成した保護層は、いずれも、耐熱温度が140℃以上で、表面の凹凸が0.2μmの平滑な膜であり、また色素ラインパターンを侵食することのない良好な保護層であった。かかる保護層の耐熱温度としては、Tgが一つの目安となる。

#### 【0081】比較例1

実施例1における保護層に代えて、パターン層上に、紫外線硬化型多官能アクリレート系オリゴマー等からなるハードコート剤（日本化薬製：KAYARADM-010）をスピンコート法で塗布し、500mJ/cm<sup>2</sup>（365nm）の光量で露光し、更に80℃でベークを行うことにより保護層を得た。

【0082】以下、実施例1と同様の方法で保護層の上面へ透明電極を形成して、カラーフィルターを得た。更に有機EL素子（陽極、有機層、陰極）を形成した。

#### 【0083】比較例2

実施例1における保護層に代えて、パターン層上に、多官能ウレタンアクリレート系の光硬化型樹脂（荒川化学工業製：EM-90）95重量部と重合開始剤（チバ・スペシャルケミカル製：イルガキュア184）5重量部とを加えて溶解させた溶液を塗布し、1500mJ/cm<sup>2</sup>（365nm）の光量で露光し、更に80℃で加熱することにより保護層を得た。

【0084】以下、実施例1と同様の方法で保護層の上面へ透明電極を形成して、カラーフィルターを得た。更に有機EL素子（陽極、有機層、陰極）を形成した。

#### 【0085】比較例3

実施例1における保護層に代えて、パターン層上に、従来より高平坦化透明保護膜として使用されている2液エポキシ系樹脂からなる熱硬化型保護剤（日立化成（株）製：HP-1009）をスピンコート条件700rpm/10secで塗布後、プリベーク（80℃/2分+100℃/2分）の後、ポストベーク200℃/1時間をオープン中に行って乾燥させることにより保護層を得た。

【0086】以下、実施例1と同様の方法で保護層の上面へ透明電極を形成して、カラーフィルターを得た。更に有機EL素子（陽極、有機層、陰極）を形成した。

#### 【0087】比較例4

実施例1における保護層に代えて、パターン層上に、SiO<sub>2</sub>を主成分とした無機化合物を複合化した無機コーティング剤（日産化学（株）製）をスピンコート法で塗布し、80℃、5分の乾燥の後、150℃、1時間の焼成をオープン中に行うことにより、保護膜を得た。

【0088】以下、実施例1と同様の方法で保護層の上面へ透明電極を形成して、カラーフィルターを得た。更に有機EL素子（陽極、有機層、陰極）を形成した。

#### 【0089】評価

上記8素子（実施例1～4、比較例1～4）の評価結果を下記の表1にまとめて示す。尚、各項目の評価方法および結果は、表1の後に説明する。

#### 【0090】

【表1】

	保護層 膜厚(μm)	平滑性	透明電極の 断線状況	エンピツ 硬度	ハクリ 試験	素子寿命	蛍光材料 への影響
実施例1	10	<±0.2μm	○	6H	○	○	○
実施例2	10	<±0.2μm	○	5H	○	○	○
実施例3	10	<±0.2μm	○	5H	○	○	○
実施例4	10	<±0.2μm	○	5H	○	○	○
比較例1	11	<±0.2μm	○	5H	×	×	×
比較例2	10	<±0.2μm	○	4H	×	△	△
比較例3	10	<±0.2μm	○	4H	○	×	×
比較例4	1	>±8μm	×	5H	○	○	○

注）表中、○：良好、△：普通、×：不良

#### 【0091】評価1：保護層膜厚

透明支持基板表面より保護層表面までの高さを保護層膜厚とした。本発明の保護層を用いることによって、10μm程度の膜厚で蛍光材料の保護層を形成することができた。

#### 【0092】評価2：平滑性（フィルター段差）

色変換フィルター上へ形成した保護膜表面の段差を表面粗さ計（日本真空技術製：DEKTA K IIA）にて評価した。本発明による保護層によれば、成膜後の保護層の高さ分布（表面凹凸）は±0.2μm以内と良好で、透明電極の断線や短絡といったパターン不良は見られな

かった。

【0093】無機コーティング剤の場合（比較例4）では、保護層の膜厚は約1 $\mu$ mで、段差を埋めるレベリングがなされず、フィルターの段差は±8 $\mu$ m以上であった。この場合、その上面に成膜した透明電極のパターンが段差面で断線や短絡という不具合を発生したため、実用化には不適當であると言える。

#### 【0094】評価3：エンピツ硬度

JIS規格に基づくエンピツ硬度試験によって、エンピツ硬度を測定した。本発明においては、すべて5H以上の硬度を有することが分かった。

#### 【0095】評価4：ハクリ試験

JIS規格に基づくハクリ1mmのクロスハッチ試験法で、ガラス基板上に成膜した保護層の密着性を評価した。9点以上のものを○とした。本発明における保護層の密着性は良好であった。

#### 【0096】評価5：素子寿命

図5は、実施例1～3および比較例2におけるダークスポットサイズの経時変化をプロットしたものである。素子を窒素気流下で保存し、発光部（2mm $\square$ ）内のダークスポットの成長の様子を光学顕微鏡にて観察した。本発明における保護層は、元々含まれるかあるいは素子駆動時の熱によって蛍光材料や結合層より発生する、水分またはモノマー等の有機EL素子を劣化させる成分を遮断し、ダークスポット成長を抑制する効果があることが確認された。

#### 【0097】評価6：蛍光材料への影響

実施例1～4および比較例1～4の各素子を窒素気流下で保存し、単色発光した際のCIE色座標の変化にて評価した。実施例1～4では、本発明における保護層にて蛍光材料が保護されることにより、蛍光材料は有機EL素子形成後に安定して機能していることが確認された。

#### 【0098】

【発明の効果】以上、本発明のカラーフィルターによれば、(i) 蛍光体層のパターン侵食や機能性の失活を起こさないこと、(ii) 蛍光体層の段差を埋めることがで

き、視野角特性を良好に保つために、できるだけ薄い膜厚（数 $\mu$ m程度）の成膜が可能なこと、(iii) 光透過性がよいこと、(iv) 耐熱性があること、(v) 表面が平滑であること、(vi) パターン層および基板との密着性が良好であること、(vii) 耐薬品性に優れていること、(viii) 防湿性に優れていること、(ix) 残留モノマーや溶剤などの脱ガスがないこと、(x) ある程度の機械的強度を備えていること、(xi) 膜に異物の突起がないこと、(xii) 後の製造工程に耐えることという課題をすべて解決することができる。これによって、優れた色変換特性による高輝度で高効率な発色と、長期にわたって安定した発光とが得られ、優れた有機多色発光表示素子を安価に、かつ容易に製造することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】液晶表示デバイス等をはじめとする色分解パターン層を有する本発明のカラーフィルターの一例を示す断面概略図である。

【図2】色変換パターン層を有する本発明の色変換式のカラーフィルターの一例を示す断面概略図である。

【図3】図2に示すカラーフィルターの支持基板と色変換パターン層のみの断面概略図である。

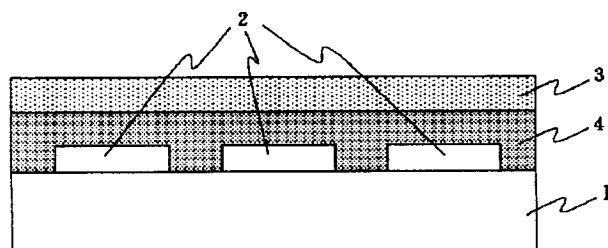
【図4】本発明のカラーフィルターを具備する有機多色発光EL表示素子の一例を示す断面概略図である。

【図5】実施例1～3および比較例2に示したカラー表示素子において窒素気流下で保存した際の発光部ダークスポットの成長の様子を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

- 1 支持基板（ガラス）
- 2 パターン層
- 3 透明電極
- 4 保護層
- 5 有機EL用有機積層膜（正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層）
- 6 陰極電極
- 7 パシベーション膜

【図1】 Fig. 1



【図2】 Fig. 2

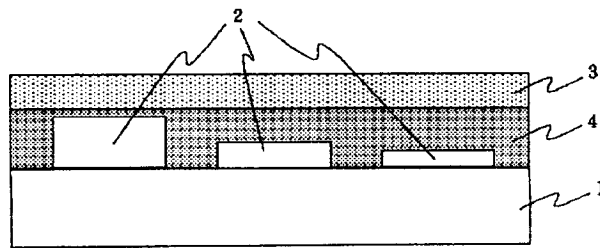


Fig. 3

【図3】

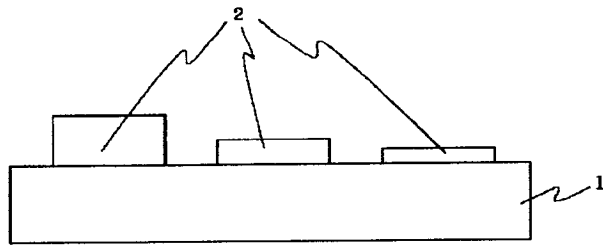


Fig. 4

【図4】

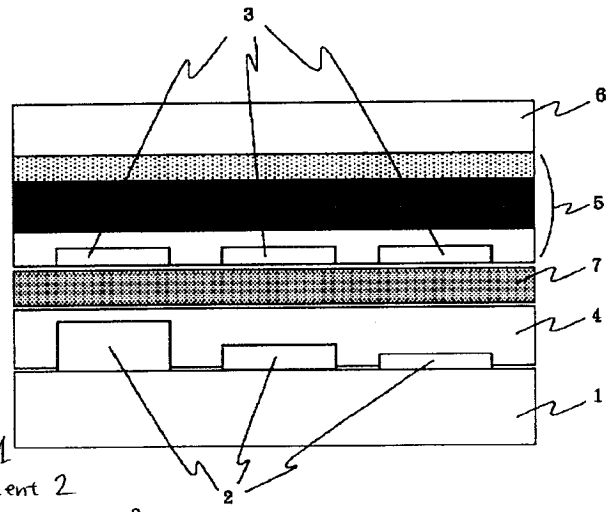
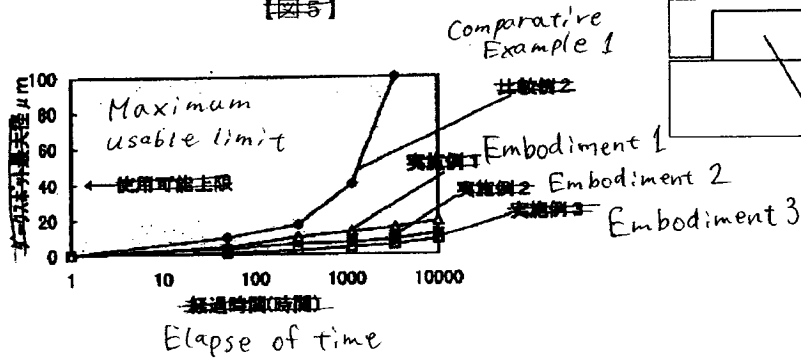


Fig. 5

【図5】

Maximum dark spot diameter



フロントページの続き

(72)発明者 川口 剛司  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内

Fターム(参考) 2H048 BA45 BB02 BB10 BB28 BB37  
BB41  
3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB17  
AB18 BB00 BB06 CA01 CB01  
DA00 DB03 EB00 FA01

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Japanese Published Patent Application: 2000-111721 (P2000-111721A)

(43) Date of Publication: April 21, 2000

5	(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	Identification Symbol	FI	Theme Code (reference)
	G02B 5/20	101	G02B 5/20	101 2H048
	H05B 33/12		H05B 33/12	E 3K007

Request for Examination: not made

10 Number of claims: 6

OL

(14 pages in total)

(21) Application Number: H10-278146

(22) Application Date: September 30, 1998

15	(71) Applicant:	000005234		
		Fuji Electric Co., Ltd.		
		1-1, Tanabe-shinden,	Kawasaki-ku,	Kawasaki-shi,
		Kanagawa-ken		

20	(72) Inventor:	Toshiyuki KANNO		
		c/o Fuji Electric Co., Ltd.		
		1-1, Tanabe-shinden,	Kawasaki-ku,	Kawasaki-shi,
		Kanagawa-ken		

25	(72) Inventor:	Yoshimasa TOMIUCHI		
		c/o Fuji Electric Co., Ltd.		
		1-1, Tanabe-shinden,	Kawasaki-ku,	Kawasaki-shi,
		Kanagawa-ken		

30	(74) Agent:	100096714		
		Patent Attorney	Ichiro HONDA	(one other)

continued to the last page



(54) [Title of the Invention]

COLOR FILTER AND ORGANIC MULTICOLOR LIGHT-EMITTING DISPLAY  
ELEMENT

5 (57) [Abstract]

[Object]

To provide a color filter having a protective layer which is excellent in transparency, an adhesion property, heat resistance, water resistance, chemical resistance, high hardness, smoothness, and productivity in succeeding steps and which  
10 has no influence on a color conversion pattern layer, and to provide an organic multicolor light-emitting display element having the color filter.

[Solution]

The color filter is provided with a transparent supporting substrate, a pattern layer arranged over the supporting substrate, which is formed by patterning a resin film  
15 containing a coloring matter, a protective layer which covers the supporting substrate and the pattern payer and is formed to be transparent and flat, and a transparent electrode formed over the protective layer. The protective layer is formed, by a wet method, with a mixture of a polymerizable component (a) containing monomers, oligomers, and/or polymers which can be polymerized by radiation and/or heat and have  
20 a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group; and a metal-containing compound (b), and then, formed by a cross-linking type polymerization reaction with a radiation and/or heat.

[Scope of Claims]

[Claim 1]

25 A color filter characterized in that a transparent supporting substrate, a pattern layer arranged over the supporting substrate, which is formed by patterning of a resin film containing a coloring matter, a protective layer which covers the supporting substrate and the pattern layer and is formed to be transparent and flat, and a transparent electrode formed over the protective layer are provided, wherein the protective layer is  
30 formed, by a wet method, with a mixture of a polymerizable component (a) containing

monomers, oligomers, and/or polymers which can be polymerized by radiation and/or heat and have a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group; and a metal-containing compound (b) including metal alkoxide, metal phenoxide, metal acylate, or metal chelate which have 1 to 18 carbon atoms, and then, formed by a cross-linking type polymerization reaction with a radiation and/or heat.

[Claim 2]

A color filter according to claim 1, wherein the monomers, oligomers, and/or polymers which can be polymerized by radiation and/or heat and have a (metha)acryloyl group and the metal atom is selected from a group consisting Al, Zr, Si, In, Zn, Ni, Ti, and Cu.

[Claim 3]

A color filter according to claim 1 or 2, wherein the metal-containing compound (b) is contained in the protective layer, in a range of 1~100 parts wt. with respect to 100 parts wt. of the above monomers, oligomers, and/or polymers which can be polymerized by radiation and/or heat.

[Claim 4]

A color filter according to any one of claims 1 to 3, wherein a glass transition temperature of the protective layer is greater than or equal to 140°C, a film thickness thereof is less than or equal to 15  $\mu\text{m}$ , and planarized concavity and convexity of a surface thereof are less than or equal to 0.2  $\mu\text{m}$ .

[Claim 5]

A color filter according to any one of claims 1 to 4, wherein at least part of the coloring matter contained in the pattern layer is formed of a coloring matter having a color conversion function.

[Claim 6]

An organic multicolor light-emitting display element characterized in that an organic electroluminescence element in which an organic light-emitting layer emitting light by injection of a charge is provided over a color filter and the color filter emits multicolor light by light emission from the organic light-emitting layer, wherein the color filter according to any one of claims 1 to 5 is provided as the color filter.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Pertains]

The present invention relates to a color filter capable of multicolor display,  
5 which is high-definition and is excellent in environment resistance and productivity, and  
an organic multicolor light-emitting display element provided with the color filter. In  
particular, the present invention relates to a color filter for a display such as an image  
sensor, a personal computer, a word processor, a television set, a facsimile, an audio, a  
video, a car navigation, an electric desk calculator, a telephone set, or a mobile terminal,  
10 and industrial instruments, and an organic multicolor light-emitting display element  
provided with the color filter.

[0002]

[Related Art]

In recent years, diversification of information has been developed. “Beauty,  
15 lightness, slimness, and excellence” are required for a display device in an information  
field, including a solid image pickup element, and an active research and development  
for low power consumption and rapid response has been advanced. In particular,  
high-definition full colorization of a display device has been widely devised.

[0003]

20 Since an element for a color image in the solid image pickup element or a  
liquid crystal display device developed in the early days of 1980 was put into practical  
use, a color filter as shown in FIG. 1 has been an essential member for full colorization  
of these elements. In the color filter as shown in FIG. 1, a color resolution pattern  
layer 2 is provided over a supporting substrate 1, and furthermore, a protective layer 4  
25 and a transparent electrode 3 are provided thereover.

[0004]

Performances such as ① high definition, high transparency, and high contrast  
of a color dot, ② high optical concentration and high definition of a black matrix, ③  
endurance and flatness, ④ chemical resistance and heat resistance in succeeding  
30 manufacturing steps, and ⑤ mass productivity are required for this color filter.

[0005]

As a manufacturing method of such a color filter, ① a staining method, ② a pigment dispersion method, ③ a printing method, and the like are given. Of these methods, although the ① staining method has characteristics of precise color and high transmission because a resist which can be stained, typified by gelatin, is stained in a stain solution by dye of each wavelength, the staining method is inferior in light resistance, heat resistance, and chemical resistance. In addition, the ② pigment dispersion method is a method by which a color resist is patterned by miniaturizing phthalocyanine-based (blue and green) pigment, anthraquinone-based (red) pigment, or the like to have a grain diameter of less than or equal to 0.1  $\mu\text{m}$  in average to a resist material typified by an acrylic resin. Therefore, the pigment dispersion method has favorable resistance in comparison with the staining method; however, the pigment dispersion method has inferior light transmission. In addition, since an oxygen blocking film is used during exposure, a step is taken and minute pattern performance declines slightly. Moreover, the ③ printing method is simple; however, a surface property is bad, it is difficult to produce precise color, and it is difficult to obtain a minute pattern formation.

[0006]

In a line pattern in a color conversion pattern layer formed by the above methods or the like, as a protective layer (a protective film), the following chemical, optical, and mechanical performances are required:

- ① no influence (color deterioration, color tone change, or the like) on a coloring material (dye and pigment),
- ② no pattern deformation,
- ③ a preferable adhesion property to the pattern layer and the supporting substrate and a preferable adhesion property to a layer including a transparent electrode layer formed in succeeding steps,
- ④ preferable transmittance (no absorption in a visible region),
- ⑤ preferable heat resistance, chemical resistance, and water resistance,
- ⑥ preferable smoothness and high hardness of a surface, and

⑦ resistance to succeeding steps of the transparent electrode or the like.

For these required performances, the following material has been proposed as a protective layer for liquid crystal or the like.

[0007]

5 In other words, as a protective layer formation material which maintains a shape of a line pattern, has small chemical influence on a coloring matter, and insulates and planarizes a substrate or prevents physical and mechanical destruction of a light-emitting element, wide variety of coat agents has been proposed, such as an acrylic-based resin (Japanese Published Patent Application No. S60-216307), an  
10 epoxy-based resin (Japanese Published Patent Application No. H4-97102 and Examined Patent Application Publication No. H3-8652), a polyimide-based resin (Japanese Published Patent Application No. H1-229203), or a silicone-based resin (Japanese Published Patent Application No. H6-19216, Japanese Published Patent Application No. H8-279394, and Japanese Published Patent Application No. H9-49902).

15 [0008]

However, the above materials need ultraviolet irradiation or heat treatment at high temperature of greater than or equal to 200°C to form a film. Therefore, it is extremely difficult to maintain a high-precision pattern without decreasing the characteristic of a coloring matter of a color resolution pattern layer which becomes a  
20 base, achieve planarization while keeping a level-difference portion of an edge portion, and form a protective layer which can resist succeeding manufacturing steps, and problems such as the above required performance to the protective layer and excellent mass production have not yet reached adequate solution.

[0009]

25 The color filter for the liquid crystal display element and the like and the protective layer thereof are previously explained. However, since a stacked layer organic electroluminescence (hereinafter, referred to as “organic EL”) element which has an organic molecule thin film stacked layer structure and is capable of obtaining high luminance of greater than or equal to 100 cd/m<sup>2</sup> when being applied with voltage  
30 of 10 V, as an element having characteristics such as viewing angle dependence and

rapid response, was reported by Tang late in 1980 (Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)), research toward the practical application of the organic EL element has been actively carried out and development of a similar element using an organic high molecular material has been also advanced. Consequently, research and development of color  
5 filter to the organic EL element has started to be actively carried out.

[0010]

Since the organic EL element can achieve high current density with low voltage, high light-emitting luminance and luminous efficiency can be expected in comparison with an inorganic EL element or an LED, and the organic EL element is a  
10 self-luminous element. Therefore, excellent characteristics such as ①high luminance and high contrast, ②low voltage driving and high luminous efficiency, ③high resolution, ④high visual field, ⑤ rapid response speed, ⑥ miniaturization and colorization, and ⑦lightweight and slimness can be expected from a multicolor light-emitting display element using the organic EL element. From the above points,  
15 application to a flat panel display having characteristics of “beauty, lightness, slimness, and excellence” has been expected.

[0011]

The organic EL light-emitting element has a typical stacked layer structure in which an organic high molecular thin film is stacked over a transparent electrode. For  
20 example, a layer structure such as the following can be given:

- (1) an anode (a transparent electrode)/ an organic light-emitting layer/ a cathode (an electrode),
- (2) an anode (a transparent electrode)/ a hole injecting layer/ an organic light-emitting layer/ a cathode (an electrode),
- 25 (3) an anode (a transparent electrode)/ an organic light-emitting layer/ an electron injecting layer/ a cathode (an electrode), or
- (4) an anode (a transparent electrode)/ a hole injecting layer/ an organic light-emitting layer/ an electron injecting layer/ a cathode (an electrode).

Such a layer structure can be formed by the method disclosed in each gazette of  
30 Japanese Published Patent Application No. H5-21163, Japanese Published Patent

Application No. H5-114487, Japanese Published Patent Application No. H5-94876,  
 Japanese Published Patent Application No. H5-94877, Japanese Published Patent  
 Application No. H5-125360, Japanese Published Patent Application No. H5-134430,  
 Japanese Published Patent Application No. H6-200242, Japanese Published Patent  
 5 Application No. H6-234969, Japanese Published Patent Application No. H7-11245,  
 Japanese Published Patent Application No. H7-11246, Japanese Published Patent  
 Application No. H7-142168, Japanese Published Patent Application No. H7-282975,  
 Japanese Published Patent Application No. H8-213171, Japanese Published Patent  
 Application No. H8-227276, Japanese Published Patent Application No. H8-236273,  
 10 Japanese Published Patent Application No. H8-279394, Japanese Published Patent  
 Application No. H8-302340, Japanese Published Patent Application No. H8-315981,  
 Japanese Published Patent Application No. H9-022782, Japanese Published Patent  
 Application No. H9-102393, Japanese Published Patent Application No. H9-153395,  
 Japanese Published Patent Application No. H9-204983, Japanese Published Patent  
 15 Application No. H9-204984, Japanese Published Patent Application No. H9-204985,  
 Japanese Published Patent Application No. H9-209127, Japanese Published Patent  
 Application No. H9-232075, Japanese Published Patent Application No. H9-272864,  
 Japanese Published Patent Application No. H9-283279, Japanese Published Patent  
 Application No. H9-293589, Japanese Published Patent Application No. H9-298090,  
 20 Japanese Published Patent Application No. H9-306666, Japanese Published Patent  
 Application No. H9-306668, Japanese Published Patent Application No. H9-330791,  
 Japanese Published Patent Application No. H9-330792, Japanese Published Patent  
 Application No. H10-012378, Japanese Published Patent Application No. H10-012379,  
 Japanese Published Patent Application No. H10-012380, Japanese Published Patent  
 25 Application No. H10-012383, Japanese Published Patent Application No. H10-022072,  
 Japanese Published Patent Application No. H10-022076, Japanese Published Patent  
 Application No. H10-039792, Japanese Published Patent Application No. H10-069981,  
 Japanese Published Patent Application No. H10-083889, Japanese Published Patent  
 Application No. H10-092583, Japanese Published Patent Application No. H10-106746,  
 30 Japanese Published Patent Application No. H10-106753, Japanese Published Patent

Application No. H10-125471, Japanese Published Patent Application No. H10-125472, Japanese Published Patent Application No. H10-125473, and the like.

[0012]

Problems of such an organic EL element are as follows: it is necessary ① to  
5 inject carrier efficiently from outside by the reason of being formed of an organic insulator which does not have carrier inside, ② to achieve improvement of transport efficiency of injected hole/electron carrier, increase in percentage of recombination, and improvement of luminous efficiency, ③ that an organic thin film material can avoid change of film quality due to heat, water, gas, or the like, is stable physically and  
10 chemically, an interface and a surface of a formed film are flat and smooth, and as more important point, ④ to obtain color balance of multicolor light-emission, high luminance, and high luminous efficiency.

[0013]

However, today, a green monochromal organic EL display for a car has been  
15 already commercialized by Tohoku Pioneer Corporation since November in 1997, and practical application of an organic EL element display as full color display with rapid response speed, multicolor, and high definition is hereafter needed in hurry to meet diversified social needs. In particular, essential performance as high-performance display device is a precise color display function (see Functional Materials, Vol. 18, No.  
20 2, after Page 96).

[0014]

As a method of multicolor display with the use of the organic EL element, the following are proposed: ① a method by which an organic EL element with three primary colors is sequentially patterned to be provided over a plane surface, ② a  
25 method by which a color filter of three primary colors (red, green, and blue) is set in a white organic light-emitting element, ③ a method by which a color conversion filter using a fluorescent coloring matter is set in a blue organic light-emitting element and blue light is shifted to fluorescence (green and red) of long wavelength to obtain light emission of three primary colors (Japanese Published Patent Application No.  
30 H3-152897 and Japanese Published Patent Application No. H5-258860), ④ a



microcavity method, ⑤ an RGB light-emission stacked-layer method, ⑥ a voltage control method, and the like.

[0015]

However, when the organic EL element with three primary colors of ① is sequentially patterned to be provided over a plane surface, patterning of each organic EL element layer is performed by a photolithography method (hereinafter, abbreviated as a “photolitho method”); therefore, efficiency of the element itself is drastically reduced due to a developing step in which exposure is performed repeatedly. In addition, mass production is difficult due to steps being extremely complicated. Furthermore, the reality is that a material with high luminous efficiency of each color has not been obtained and the luminous efficiency of red is particularly low in the present circumstances; accordingly, practical application has not been achieved. Next, the method of ④ has a problem in that a process is complicated. Moreover, although the method of ⑤ is ideal in terms of display quality or use efficiency, a fine pattern and a driving method are difficult in practice. Furthermore, the method of ⑥ has many problems in terms of a range of color change by voltage, a gray scale display, and the like. In view of the foregoing, it can be said that techniques of ② and ③, which are color filter methods, are realistic and that practical application is possible.

[0016]

However, among these methods, in the color filter method of ② using the white organic light-emitting element, luminous efficiency of one of three primary colors is limited to 1/3, which is disadvantageous in terms of efficiency. Furthermore, the reality is that a white organic light-emitting element with which enough luminance can be stably obtained has not yet obtained. Note that, although a similar type to the above one for liquid crystal can be used as such a color filter, a color filter, where a protective layer which can resist succeeding manufacturing steps and is optically, physically, chemically, and mechanically excellent is required, which can be adequately resistant to practical application, has not yet obtained.

[0017]

In the color filter of a color conversion method of ③, organic color of a

light-emitting element is not limited to white, an organic light-emitting element with higher luminance can be used for a light source, and conversion efficiency of greater than or equal to 60% to a long wavelength can be obtained especially in a color conversion method using a blue light-emitting element; therefore, this color conversion  
5 method is most efficient in principle. The color filter of this method is as shown in FIG. 2. That is to say, a color conversion pattern layer 2 is provided over a supporting substrate 1, and furthermore, a protective layer 4 and a transparent electrode 3 are provided thereover.

[0018]

10 As a method for emitting three primary colors by setting this color filter using fluorescent coloring matter and converting blue light emission to fluorescence of a long wavelength (green and red), a color conversion method by which light of an emission region of an organic EL element is absorbed and a fluorescent material which emits fluorescence of a visible light region is used for a filter is proposed (Japanese Published  
15 Patent Application No. H3-152897 and Japanese Published Patent Application No. H5-258860). An advantage of such a color conversion method in which a fluorescent layer is set is that since luminous efficiency is determined by product of absorption efficiency and fluorescence efficiency of a fluorescent material, if a fluorescent material with high absorption efficiency and fluorescence efficiency is used, highly efficient  
20 three-primary-color emission with extremely high conversion efficiency can be obtained. From the above reason, a three-primary-color display method using color conversion by a fluorescent layer is expected to be most advantageous and close to practical application.

[0019]

25 Problems of the color filter of the above color conversion method ③ are the above problem of the organic EL element itself, development of conversion coloring matter with high color conversion efficiency, and development of a color filter which is excellent in chemical, mechanical, and physical resistance to the coloring matter, is capable of precise pattern formation, and is excellent in resistance to succeeding steps.

[0020]

More specifically, when multicolor light-emitting display element is obtained by a color conversion color filter method, a distance between a color conversion color filter and an organic EL element is particularly given, though this is also said for the  
5 above liquid crystal display device. As this distance increases, light emission of adjacent pixels easily leaks; accordingly, a viewing angle characteristic deteriorates. Therefore, the shorter a distance between the color conversion pattern layer and the organic EL element is, the more preferable the viewing angle characteristic is. For this reason, in nature, it is optically desirable that a transparent electrode and an organic EL  
10 element light-emitting layer be formed directly on a top surface of the color conversion color filter.

[0021]

In addition, as for a color conversion color filter which converts light emission of the organic EL element into an objective wavelength, color conversion coloring  
15 matter which is used for the purpose of conversion is extremely vulnerable to light of a specific wavelength, water, heat, and organic solvent, and a function is easily deactivated due to these; accordingly, it is given that various restrictions are accompanied with a structure of the multicolor light-emitting display element and a manufacturing method of the color filter.

20 [0022]

As conversion coloring matter used for a color conversion color filter, for example, the following is used: rhodamine-based, pyridine-based, oxazine-based, and coumarin-based coloring matter and cyanine-based fluorescent coloring matter or the like disclosed in gazette of Japanese Published Patent Application No. H8-78158,  
25 Japanese Published Patent Application No. H8-222369, Japanese Published Patent Application No. H8-286033, Japanese Published Patent Application No. H9-106888, Japanese Published Patent Application No. H9-208944, Japanese Published Patent Application No. H9-245511, Japanese Published Patent Application No. H9-330793, Japanese Published Patent Application No. H10-12379, and the like.

[0023]

As described above, it is known that change in a fluorescent wavelength and quenching is caused to the fluorescent coloring matter due to influence of light, heat, or organic solvent. In addition, decolorization and quenching might be caused due to  
5 radical species or ion species generated from initiator or reactive monomers in light reaction(Japanese Published Patent Application No. H7-268010). Therefore, when the transparent electrode and the organic EL element light-emitting layer are formed directly on the upper surface of the color conversion pattern layer, there is a problem in that the color conversion pattern layer easily loses its function due to heat or plasma  
10 generated in a sputtering step of the transparent electrode or a peeling solution used when patterning the transparent electrode, or the like.

[0024]

As such a color conversion pattern layer, it is preferable to use a material which is highly transparent and has no chemical influence to a coloring matter as a matrix  
15 material to the above coloring matter. For example, a material described in gazette of Japanese Published Patent Application No. H8-222369 can be given, and a resin-based material used for liquid crystal, which is typified by polyvinyl alcohol-based, polyacrylate-based, polyamide-based, epoxy-based, polyurethane-based or the like resin can also be used. For example, as a photosensitive resin to which a photolitho method  
20 can be applied, a resist material having (metha)acrylic-based, polycinnamate-based, cyclic rubber-based or the like reactive vinyl group can be given. Also, in the same way as a case of an inorganic fluorescent material, the use of the above manufacturing method of a color filter such as a method by which an organic fluorescent coloring matter is dispersed and dissolved in a liquid resist (photosensitive polymer), and  
25 patterned by a spin coating method (gazette of Japanese Published Patent Application No. H5-198921 and Japanese Published Patent Application No. H5-258860), a roll coating method, or a print method can be easily given. In addition, the above print method, photolitho method, or the like are used for the patterning method, and photolitho method is particularly preferable as a high-precision patterning method.

[0025]

However, when the color conversion pattern layer is formed as described above, a problem occurs in that a film thickness of a coloring matter layer of each color is different in order to obtain a predetermined tone due to difference of conversion performances (efficiency/tone) of a fluorescent material corresponding to each color. That is to say, as shown in FIG. 3, a color conversion pattern layer 2 over a transparent substrate 1 has level differences. If a transparent electrode 3 and an organic EL element layer are directly formed on the level differences, as described above, from the level differences of this color conversion pattern layer and a characteristic of a coloring matter, in subsequent manufacturing steps, an electrode is disconnected and conversion coloring matter and a patterning shape are damaged; an uneven film thickness of an organic light-emitting layer is easily generated optically; functionality of a color filter is reduced; and also, stable light emission of the organic EL element layer cannot be obtained. Consequently, a problem that a high-definition multicolor light-emitting display element cannot be obtained occurs.

[0026]

From the above points, it becomes extremely difficult to form the transparent electrode 3 directly on the color conversion pattern layer 2. Therefore, providing a protective layer 4 between the color conversion pattern layer 2 and the transparent electrode 3 becomes a necessary requirement, which plays an important role in leading a multicolor light-emitting display element with good light-emitting property, viewing angle property, color reproductivity, preservation stability, driving stability, or the like to practical application.

[0027]

As characteristics required for such a protective layer, in addition to required items for the above protective layer of the color filter typified as a protective layer for a display element for liquid crystal, there are restrictions in a conversion coloring matter on light, heat, solvent, or the like, and the color conversion pattern layer has a level difference; accordingly, the following performances are further required particularly.

[0028]

That is to say, (i) not causing pattern erosion or deactivation of functionality of a fluorescent layer, (ii) being capable of filling the steps of the color conversion pattern layer and of forming as thin film as possible (approximately several  $\mu\text{m}$ ) in order to maintain the viewing angle characteristic preferable, (iii) having a preferable light-transmitting property, (iv) having heat resistance, (v) having a highly flat and smooth surface without protrusion, (vi) having preferable adhesion property to the color conversion pattern layer and a substrate, (vii) having excellent chemical resistance, (viii) having excellent moisture resistance, (ix) having no residual monomer nor degasification such as a solvent, (x) being provided with a certain amount of mechanical strength, (xi) having a film without a foreign matter protrusion, (xii) having resistance to succeeding manufacturing steps, and the like can be given. A protective layer which meets the above characteristics is transparent enough so that light emission from an organic EL element layer is efficiently absorbed into a color conversion layer without being attenuated and scattering. The protective layer not only has an electrical insulating property and planarizes level differences (concavity and convexity) in a film thickness of the color conversion pattern layer but also can play a role in protecting the color conversion pattern layer from chemical factors such as light from outside, chemical, or solvent and physical and mechanical factors such as impact and stress of a stacked layer, or the like. Accordingly, a multicolor light-emitting display element which does not adversely affect a color conversion characteristic or life stability of an organic light-emitting element can be put to practical use.

[0029]

Various methods hereinafter shown are proposed for this point; however, a protective layer satisfying all these required characteristics has not yet realized, which is a large problem of an organic EL element multicolor light emission and full colorization.

[0030]

First, as a formation method of the protective layer, a dry method (a sputtering method, an evaporation method, a plasma method, or the like) and a wet method (a spin

coating method, a roll coating method, a casting method, or the like) are considered. As for the former method, however, a thin film formed of an inorganic material typified by silica, alumina, titanium, or the like (gazette of Japanese Published Patent Application No. H7-104114 and the like) or a high molecular film of parylene, polyamide, or the like is given; however, there are basically many problems in that it is difficult to prevent influence on a coloring matter due to heat to the color conversion pattern layer and to perform high planarization while uniformly filling the level differences and that there is difficulty in terms of a process (productivity and the like), or the like.

10 [0031]

On the other hand, film formation by the wet method has been examined many times. A material for this protective layer is a photo-curing resin and/or a thermosetting resin including the above materials, and a silicon resin modified with imide (gazette of Japanese Published Patent Application No. H5-134112, Japanese Published Patent Application No. H7-218717, Japanese Published Patent Application No. H7-306311, or the like); an acrylic resin, a polyimide resin, a silicone resin, and the like in which an inorganic metal compound ( $\text{TiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and the like) is dispersed (gazette of Japanese Published Patent Application No. H5-119306, Japanese Published Patent Application No. H7-104114, or the like); an acrylate resin modified with epoxy as an ultraviolet curing resin (gazette of Japanese Published Patent Application No. H7-48424); a resin having acrylate monomer/oligomer/polymer reactive vinyl group and a resist resin (gazette of Japanese Published Patent Application No. H6-300910, Japanese Published Patent Application No. H7-128519, Japanese Published Patent Application No. H8-279394, Japanese Published Patent Application No. H9-330793, or the like); an inorganic compound of a sol-gel method (described in Monthly Display in 1997, Vol. 3, No. 7, and gazette of Japanese Published Patent Application No. H8-27934 or the like), a fluorine-based resin (gazette of Japanese Published Patent Application No. H5-36475, Japanese Published Patent Application No. H9-330793, or the like); or the like are given. In addition, as a structure of the protective layer, a method of forming an insulating inorganic oxide film over a top surface of a color conversion pattern layer

and further forming a known protective film formed of an organic high molecule is also proposed (gazette of Japanese Published Patent Application No. H8-279394). However, as described above, if an inorganic film is formed directly on the color conversion pattern layer, a coloring matter is damaged due to thermal impulse and the like and mechanical stress is also applied; accordingly, deformation of a pattern could be generated. Furthermore, sequentially providing the protective layer formed of the organic high molecular material means that heat or light is further added; accordingly, the coloring matter is further damaged and there are many problems in terms of manufacturing steps.

10 [0032]

In addition, as for a modified resin such as (metha)acrylate-based and an epoxy-based of photo-curing type or thermosetting type or combination type, or the like which is typical as a material for a protective film of a color filter for a normal liquid crystal display, an image sensor, or the like, there is influence such as deactivation to a conversion coloring matter due to radical species or ion species which have a polar reactive vinyl group and are generated from initiator. That is to say, a fluorescent coloring matter to be used could become dimeric;  $\pi$  conjugation of a chromophore group could be disconnected; and original color conversion of the coloring matter to fluorescence could be disturbed due to irradiation of light, especially strong ultraviolet light. Therefore, when a photo-curing type resin, particularly an ultraviolet curing type resin, is used for a protective layer of a color conversion film, a fluorescent material (a color conversion coloring matter) could be adversely affected, and it is necessary to consider a component, a reaction mechanism, and ultraviolet intensity.

15 [0033]

Moreover, as for the use of a high-temperature curing resin including polyimide which is hardened at high temperature over 200°C, a color conversion characteristic deteriorates due to heat from a balance of a fluorescent coloring matter and a matrix material of the color conversion pattern layer. It is desirable to form a film at less than or equal to 200°C in order to maintain the characteristic, and the use of the high-temperature curing resin including polyimide which is hardened at high

30



temperature over 200°C includes a large problem.

[0034]

Furthermore, a fluorescent material is also eroded by a photo-curing type or thermosetting type monomer constituent or solvent; therefore, inconvenience such as degradation of resolution and degradation of color conversion efficiency is generated due to these.

[0035]

On the other hand, a method of coating an inorganic material (a straight silicone resin) which is bridged three-dimensionally with -Si-O-Si-bonding, by a sol-gel method (Monthly Display in 1997, Vol. 3, No. 7, Page 119, or the like) which is a typical coating method of a color filter has advantages such as excellent heat resistance, weather resistance, solvent resistance, or high hardness. Therefore, heat resistance is remarkably excellent in comparison with a general organic resin. In addition, in environment resistance, there is extremely little resolution deterioration of a coated film such as discoloration and choking in comparison with an organic resin. Moreover, excellent repellency, moisture resistance, or water resistance are shown. Although such a straight silicone resin has an active constituent formed of only silicone, has -Si-O-Si-bonding as a main chain in the same manner as other silicone products, and has an alkyl group such as a methyl group and an aromatic group such as a phenyl group as a side chain, the straight silicone resin has advantages that, after being hardened, a three-dimensional bridge structure in which bridge density is extremely high is formed and that a hard coating film is formed. However, by this method, only submicron order film thickness can be coated and level differences of a fluorescent layer with a thickness of several  $\mu\text{m}$  cannot be filled even if the fluorescent layer is coated; therefore, a protective layer which is uniform and smooth cannot be formed. When a thick film is coated and formed by increasing viscosity and additionally coating, the film becomes vulnerable to stress denaturation and destruction such as crack is caused, which adversely affect the pattern. Furthermore, in this method, baking at greater than or equal to 240°C is necessary for complete hardening and there is a defect that a fluorescent material is deactivated at such high temperature.

[0036]

[Problems to be Solved by the Invention]

As described above, there are many restrictions in forming a protective layer over a color conversion pattern layer, and it is essential that the protective layer of the color conversion pattern layer does not decrease a characteristic of a fluorescent material and that there are no contamination of a foreign matter into the protective layer itself and no defects and protrusions of a film surface. If these exist, a display defect which is referred to as a dark spot is caused. In either case, it is a present situation where a material or a structure of the protective layer which is not accompanied with deterioration of the characteristic of the fluorescent material or the display defect at all has not yet discovered.

[0037]

The present invention has been made in view of the above problems. It is an object to provide, as a protective layer for a color filter as a particularly high-performance multicolor light-emitting display element including a protective layer for a display element/an image sensor, a color filter having a protective layer which is excellent in transparency, an adhesion property, heat resistance, water resistance, chemical resistance, high hardness, smoothness, and productivity in succeeding steps and which has no influence on a color conversion pattern layer, and an organic multicolor light-emitting display element provided with the color filter.

[0038]

[Means for Solving the Problem]

The present inventors devoted themselves to research on a protective layer for a color filter which does not adversely affect a conversion characteristic in the color filter and life stability of an organic light-emitting EL element in order to solve the above many problems, and they found that the above object can be achieved by using a polymerizable product formed of a particular polymerizable compound and a particular metal-containing compound and reached to the completion of the present invention.

[0039]

The color filter of the present invention is characterized in that a transparent

supporting substrate, a pattern layer arranged over the supporting substrate, which is formed by patterning a resin film containing a coloring matter, a protective layer which covers the supporting substrate and the pattern layer and is formed to be transparent and flat, and a transparent electrode formed over the protective layer are provided, where the protective layer is formed, by a wet method, from a mixture of a polymerizable component (a) containing monomers, oligomers, and/or polymers which can be polymerized by radiation and/or heat and have a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group and a metal-containing compound (b) including metal alkoxide, metal phenoxide, metal acylate, or metal chelate having 1 to 18 carbon atoms, and then formed by a cross-linking type polymerization reaction with a radiation and/or heat.

[0040]

The above monomers, oligomers, and/or polymers, capable of being polymerized by radiation and/or heat, preferably has a (metha)acryloyl group (a methacryloyl group or an acryloyl group), and the above metal atom is preferably selected from a group including Al, Zr, Si, In, Zn, Ni, Ti, and Cu. In addition, the above metal-containing compound (b) is preferably contained in the range of 1~100 parts wt. with respect to 100 parts wt. of the above monomers, oligomers, and/or polymers, capable of being polymerized by radiation and/or heat. Furthermore, it is preferable that a glass transition temperature of the above protective layer be greater than or equal to 140°C, a film thickness thereof be less than or equal to 15  $\mu\text{m}$ , and planarized concavity and convexity of a surface thereof be less than or equal to 0.2  $\mu\text{m}$ .

[0041]

At least part of a coloring matter contained in the pattern layer is preferably formed of a coloring matter having a color conversion function.

[0042]

In addition, the present invention is characterized in that an organic multicolor light-emitting display element is provided with an organic electroluminescence element in which an organic light-emitting layer emitting light by injection of charge is provided over a color filter and in which the color filter emits multicolor light by light emission from the organic light-emitting layer, where the color filter of the present invention is

provided as the color filter.

[0043]

[Embodiment Mode of the Invention]

Hereinafter, a specific embodiment mode of the present invention will be explained based on drawings. FIG. 1 is a cross-sectional view of a color filter relating to one embodiment mode of the present invention where, over a transparent supporting substrate 1, a color resolution pattern layer 2 including dyes or pigments of red, green, and blue is formed and then a protective layer 4 and a transparent electrode 3 are sequentially formed. In addition, FIG. 2 is a cross-sectional view of a color filter relating to another embodiment mode of the present invention which is obtained in the same manner as FIG. 1 other than a color conversion pattern layer 2 which is formed instead of the color resolution pattern layer 2. Further, FIG. 3 is a cross-sectional view where only the color conversion pattern layer 2 and a transparent supporting substrate 1 that are shown in FIG. 2 are formed. Furthermore, FIG. 4 shows an example of a cross-sectional view of a color conversion type organic EL display device where an organic EL light-emitting element is stacked over the above color filter. In FIG. 4, reference numeral 5 denotes an organic stacked film for an organic EL element, where a hole injecting layer, a hole transporting layer, an organic light-emitting layer, and an electron injecting layer are sequentially stacked from the bottom, and a cathode electrode 6 is provided thereover. A passivation film 7 between the transparent electrode 3 and the protective layer 4 is not necessary in a case where a single layer is coated. Note that the color resolution pattern layer shown in FIG. 1 refers to a color filter for coordinating light emission color from an organic light-emitting layer with chromatic purity, and the color conversion pattern layer shown in FIG. 2 refers to a fluorescent layer that can emit light by absorbing light from an organic light-emitting layer, for example.

[0044]

In the present invention, over the color resolution or color conversion pattern layer 2 including dyes or pigments which is arranged over the transparent supporting substrate 1 and the top face of the transparent supporting substrate, a film is formed by a

wet method in the following manner: a polymerizable component (a) containing monomer, oligomer, and polymer components which can be polymerized by radiation (a ultra-violet ray, visible polymerization, or the like) and/or heat and have a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group is mixed with a metal contained compound  
5 (b) including metal alkoxide, metal phenoxide, metal acylate, or metal chelate having 1 to 18 carbon atoms. Thereafter, a cross-linking type polymerization reaction is caused by either a radiation or heat, or both, so that the protective layer 4 is formed. This protective layer 4 is formed by coating to preferably have the film thickness of less than or equal to 15  $\mu\text{m}$  and much preferably 1 ~ 13  $\mu\text{m}$ , so that the above problem can be  
10 solved preferably.

[0045]

The monomers, oligomers, and/or polymers which can be polymerized by radiation and/or heat and contain a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group that shows hydrophilicity. Accordingly, the monomers, oligomers, and/or  
15 polymers are soluble in a solvent, typically water or alcohol-based solvent, which does not erode the pattern layer 2, in particular, the color conversion pattern layer; therefore, a film can be formed. In addition, the above metal contained compound (b), which is soluble in the solvents in the same manner as the monomers, oligomers, and/or polymers, cross-links with a high molecule functional group by formation of  
20 dealcoholization condensation or a hydrogen bond with a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group of the above polymerizable component (a). By mix of the metal contained compound (b) with the polymerizable component (a), in the heat polymerization reaction thereafter, polymerization reaction of a terminal reactive group, preferably, of a (metha) acryloyl group is performed. Preferably, terminal reactive  
25 groups generated by photoreaction are first reacted, and then, heat at temperatures preferably from 80 to 160°C, much preferably from 85 to 150°C, and still much preferably from 90 to 130°C is added, so that a cross-linking reaction is further caused by the above metal contained compound (b). Accordingly, the adhesion property between the supporting substrate 1 and the pattern layer 2 is improved with further  
30 superiority of film characteristics.

[0046]

As described above, the functional group of the polymerizable component (a) (a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group) is used along with alkoxide, phenoxide, acylate, or chelate of the above metal contained compound (b) to have the cross-linking reaction due to dealcoholization condensation reaction additionally. Accordingly, no erosion of the color pattern layer which is required as the protective layer is achieved; therefore, a superior protective layer that can withstand the manufacturing in the post process can be obtained in addition to optical, chemical, physical, and mechanical resistance.

10 [0047]

As the above monomer component having a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group, the following can be given: a polymer of polyalcohol, such as vinyl alcohol, (metha) acrylic acid, hydroxyethyl acrylate, *N,N*-dimethylaminoethylacrylate, (poly) ethylene glycol (metha) acrylate, or (poly) propylene glycol (metha) acrylate, with ester of (metha) acrylic acid, ester of fumaric acid or maleic acid; an epoxy-based resin of a bisphenol A type or a novolac type; or the like.

[0048]

Hereinafter, an example of a compound capable of radiation and/or heat polymerization which has an active functional group that can be used for the present invention and a (metha) acryloyl group for a terminal will be shown.

#### Monofunctional Compound

2-hydroxyethyl (metha) acrylate

2-hydroxyethylacryloylphosphate

$\epsilon$ -caprolactone- $\beta$ -hydroxyethylacrylate

25 polycaprolactone acrylate

*N,N*-dimethylaminoethyl acrylate

*N,N*-dimethylaminopropylacrylamide

*N,N*-dimethylacrylamide

product name: M-5300, 5400, 5600, 5700, or the like

30 Aronix series M-5300, 5400, 5600, 5700, or the like (manufactured by

Toagosei Co., Ltd.)

[0049] Bifunctionalized Compound

- polyurethane diacrylate
- product name: M-215 (manufactured by Toagosei Co., Ltd.)
- 5 bisphenol A-epichlorohydrin type epoxy diacrylate
- pentaerythritol diacrylate monostearate
- alicyclic type epoxy diacrylate
- ethylene glycol diglycidyl ether di (metha) acrylate
- polypropylene glycol diglycidyl ether diacrylate
- 10 phthalic acid diglycidyl ester diacrylate
- terminal hydroxyl group contained polybutadiene epoxy adduct
- (bromination) bisphenol A type epoxy diacrylate and a novolac type polymer
- product name: lipoxy series (Showa Highpolymer Co., Ltd.) or the like

[0050] Tri- or more-Functional Compound

- 15 pentaerythritol triacrylate
- trimethylolpropane and propylene oxide adduct
- triacrylate
- dipentaerythritol pentaacrylate
- glycerol polyglycidyl ether polyacrylate
- 20 product name: KAYARAD PET-30, -1040 (manufactured by Nippon Kayaku Co., Ltd.), a beam set EM-90 (manufactured by Arakawa Chemical Industries, Ltd.), and the like

[0051]

- These compounds can be used in single or by being mixed, and when mixed, a
- 25 film characteristic is preferable in general. Further, other monomers, oligomers, or the like may also be used along therewith. Furthermore, by being polymerized or copolymerized, the monomers, oligomers, or the like may be used as an oligomer or a polymer having a terminal reactive group.

[0052]

- 30 As described above, a polar monomer of a conventional radiation

polymerization type erodes the coloring matter of a coloring matter pattern layer. However, with a functional group (a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group) relating to the present invention introduced, it is found that fluorescent coloring material that is used for the color conversion pattern layer is not chemically affected.

5 [0053]

Further, as a component (a) which can be polymerized by radiation ray and/or heat, a hydroxyl group contained epoxy compound and a thiol compound of a cation polymerization type is also effective.

[0054]

10 Here, the monomer, oligomer, and/or polymer component having a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group in the above polymerizable component (a) is preferably within the range of 10 ~ 80wt. %, much preferably, 20 ~ 70wt. %.

[0055]

In a case of using the polymerizable component (a) having the above functional  
15 group, these components are dissolved easily in water or an alcohol-based solvent that is inviolable to the coloring matter of the coloring matter pattern layer, a mixed solvent, or the like, and a preferable film formation property capable of coating is shown. However, when these components are over 80wt. %, many of the above hydrophilic functional group remain as residues, which are surplus even when being cross-linked  
20 with the functional group. Consequently, the hydrophilicity of the protective film is enhanced; thus, there is an adverse effect on resistance or the like. In addition, on the other hand, in a case where these components are less than 10wt. %, solubility of the polymerizable component (a) gets extremely lower with respect to solvents without an effect on the coloring matter pattern layer. Moreover, a cross-linking effect of the  
25 metal contained compound (b) and the functional group is also decreased. Thus, a predetermined protective film characteristic cannot be obtained even with the use of the metal contained compound (b) relating to the present invention along therewith.

[0056]

Next, the metal contained compound (b) including metal alkoxide, phenoxide,  
30 acylate, or chelate that operate as a cross-linking agent will be explained. As a central



metal, Al, Ti, Si, Zr, In, Zn, Ni, Cu, or the like is given. Alkoxide, phenoxide, acylate, or chelate can be easily obtained with these central metals by a conventional method. These compounds are formed in a cross-linking manner by being condensed due to interesterification with a group having an active hydrogen atom, in particular, a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group, in moisture or a high molecule. In particular, metal alkoxide shows intense hydrolyzability. As the carbon number of substituted alkyl or an aryl group increases, the reactive speed gets slow, which is changed in the order of  $\text{tert} > \text{sec} > \text{n}$ -. In addition, in general, the reaction rate of phenoxide is not slower than that of alkoxide, and further reactivity thereof can be controlled by formation of a chelate compound with the use of diketone and ketoester such as ethyl acetoacetate, acetylacetone, and diethyl malonate; ketoester; or the like. As the cross-linking agent of the above polymerizable component (a), any of the above metals of the alkoxide, phenoxide, acylate, and chelate compound can be applied. However, as extremely preferable one, metal such as Ti, Al, Zr, or Cu, the carbon number of which is 2 to 6, is preferable for a metal alkoxide, phenoxide, or the like, and a complex compound thereof can also be given.

[0057]

In addition, as the chelate compound, diisopropoxytitaniumbis (acetylacetonate) or the same chelate of Si or Zr, di-normal butoxy titanium bis (ethyl acetoacetate) or the same chelate of In, or the like can be given.

[0058]

In order to initiate polymerization of monomers, oligomers, and/or polymers which can be polymerized by radiation and/or heat and have a terminal reactive group, in particular, a (metha) acryloyl group, there are a method for directly exciting by light or the like and a method for generating a free radical with the indirect use of a polymerization initiator. In the present invention, either method is effective; however, the method for adding a polymerization initiator is more stable as the protective layer. As the polymerization initiator, there is a dehydrogenation type, a decyclization type, an ion type, or the like, including a resolvable type typified by a carbonyl compound. Further, reactivity thereof can be enhanced by using an accelerator along therewith, and,

by further compounding these types, reactivity thereof can be controlled. Accordingly, since the above radical species gives an adverse effect on a coloring matter, an appropriate combination is appropriately selected. It is found that it is effective to use such an initiator with the concentration of, approximately, less than or equal to 5wt. %  
5 with respect to the polymerizable component (a).

[0059]

Initiators that can be used in the present invention are exemplified by a product name. Many of the following combinations are possible:

Irgacure 184, 651, 1173, 500, 1000, 907, 369, 1700, or the like, manufactured  
10 by Chiba-Geigy Co., Ltd;

CTX, DETX-S, BP-100, BMS, 2-EAQ, DMBI, or the like, manufactured by Nippon Kayaku Co., Ltd.;

SEIKUOL Z, BZ, BEE, BIP, BI, or the like, manufactured by Seiko Chemical Co., Ltd.;

15 or the like, and the initiator is not limited to the above.

[0060]

The above metal contained compound (b) of preferably 1 ~ 100 parts wt., much preferably, 10 ~ 95 parts wt. is used with respect to monomers, oligomers, and/or polymers relating to the present invention of 100 parts wt. As metal alkoxide  
20 compound increases, a crack is caused, whereas, as there are a few metal alkoxide compounds, the cross-linking density decreases; thus, the resistance of a film decreases.

[0061]

As a solvent that is used in coating the pattern layer 2 with a composition, where the polymerizable component (a) and the metal contained compound (b) are  
25 mixed, water or alcohol-based solvent that does not erode a coloring matter (for example, ethanol, isopropyl alcohol, n, isobutanol, or the like), or a mixed solvent thereof can be given. The mixed composition is dissolved after the concentration is controlled in order to obtain the target film thickness and smoothness. As a coating method, a spin coating method, a roll coating method, a dipping method, or the like can  
30 be used, or can be used together. Accordingly, a uniform and highly flat film can be

obtained.

[0062]

Thereafter, polymerization reaction is caused by the polymerization of the terminal group of the polymerizable component, in particular, a (metha) acryloyl group, with radiation irradiation (electron radiation curing, ultra-violet curing, visible curing, or the like) or heat curing, or both curing. A preferable polymerization method is a ultra-violet curing with the irradiation amount controlled. Then, the functional group of the polymerizable component (a) (a hydroxyl group, a carboxyl group, or an amino group) and the metal contained compound (b) are reacted in a cross-linking manner by being added with heat within the preferable range.

[0063]

The film thickness of the protective layer 4 is preferably less than or equal to 15  $\mu\text{m}$ , much preferably, 1 ~ 13  $\mu\text{m}$ . The protective layer, the surface of which is smooth with the concavity and convexity of less than or equal to 0.2  $\mu\text{m}$ , is a transparent film with a glass transition temperature of greater than or equal to 140°C. Consequently, by manufacturing a hybrid protective layer, where there is chemical, physical, and mechanical strength (pencil hardness test: greater than or equal to 4H), formed of a high molecule-inorganic composite material superior in a gas barrier property, a targeted superior protective layer can be obtained.

[0064]

In addition, a ultra-violet absorber, a leveling agent, or the like may be added to the protective film relating to the present invention, and further, as the passivation thin film 7, an inorganic film with optically no influence such as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ , or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  may be formed over the protective layer to have a film thickness less than or equal to 300 nm. Thereafter, a high-quality color filter can be obtained by formation of the transparent electrode 3 over the protective film relating to the present invention by a sputtering method. It is found that this is adequately practical.

[0065]

In particular, in the color conversion type color filter using the color conversion pattern layer, the deterioration of the organic EL element due to the cause of

degasification from a color conversion film can be suppressed, or a barrier property can also be obtained with respect to an organic solvent. At the time of the step of forming the organic EL element (an anode, an organic layer, a cathode), the color filter material is protected from moisture or a low molecular compound such as a monomer; or  
5 moisture, oxygen, a monomer, or other low molecular weight component that is generated from the color filter or the like is shielded by change over time or heat at the time of driving an element. Accordingly, the organic EL element that is formed over the protective layer of the color filter of the present invention can be driven stably for the long term.

10 [0066]

According to the present invention, the color conversion function of the color filter is maintained, and the flatness of color level difference can be achieved with a bonding layer having a minimum film thickness. Therefore, there are a few damages in a process for forming an organic EL element, and a multicolor light-emitting display  
15 element having a high viewing angle characteristic can be obtained.

[0067]

The material for the protective layer in the present invention is not particularly limited, as long as the material capable of film formation has transparency (transmittance of greater than or equal to 50% within the range of 400 ~ 700 nm) and  
20 heat resistance to the heat at a post-process and at the time of driving element.

[0068]

FIG. 1 and FIG. 2 are cross-sectional views of color resolution and color conversion type color filters, the surfaces of which are protected by the protective layer of the present invention, respectively. In the color conversion type color filter, a red  
25 coloring matter layer, a green coloring matter layer, and a blue coloring matter layer are provided over the flat surface of the supporting substrate 1 such as a glass substrate. A method for forming each coloring matter layer is not particularly limited, and a photolithography method, a micellar electrolytic field method, a screen printing method, or the like can be used, for example.

[0069]

[Embodiment]

Hereinafter, explanation based on an embodiment of the present invention will be made. An embodiment of manufacturing a light-emitting panel is shown below.

5 Note that, as an example of the material of an organic EL layer, indium tin oxide (ITO) is used as an anode, and copper phthalocyanine (CuPc), 4,4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]biphenyl ( $\alpha$ -NPD), 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl (DPVBi), and alkylate (Alq) is used as an organic light-emitting layer. However, the material of the organic EL layer is not limited

10 thereto.

[0070] Embodiment 1

Forming Color conversion Filter

After coating of a color filter blue material (a color mosaic CB-7001 manufactured by Fuji Hunt Electronics Technology Co., Ltd.) over a glass transparent

15 substrate by a spin coating method, patterning was performed by a photolithography method; therefore, a blue color conversion pattern layer having a line pattern, with a line of 0.1 mm, a pitch of 0.33 mm, and a film thickness of 5  $\mu$ m, was obtained. Then, after coating of an alkaline soluble negative type resist where coumarin 6 (manufactured by Aldrich Co., Ltd.) is dispersed, patterning was performed over the substrate by using

20 a photolithography method, and a green color conversion pattern layer having a line pattern, with a line of 0.1 mm, a pitch of 0.33 mm, and a film thickness of 10  $\mu$ m, was obtained by heat at 150°C. Further, after coating of an alkaline soluble negative type resist where rhodamine 6G (manufactured by Aldrich Co., Ltd.) is dispersed, patterning was performed over the substrate by using a photolithography method, and a red color

25 conversion pattern layer having a line pattern, with a line of 0.1 mm, a pitch of 0.33 mm, and a film thickness of 15  $\mu$ m, was obtained by heat at 120°C.

[0071] Manufacturing Protective Layer

As the coating solution of the protective layer, more than the following photo polymerizable type high molecule derivative composition was diluted with a solvent,

30 where 65 parts wt. of isopropyl alcohol and 35 parts wt. of water are mixed, so that the

solid content is 60wt. %:

30wt. % of glycerol poly glycidyl ether poly acrylate (Denacol DA-314 manufactured by Nagase Kasei Co., Ltd.);

15wt. % of isocyanuric acid EO modified diacrylate (Aronix M-215  
5 manufactured by Toagosei Co., Ltd.);

5wt. % of neopentyl glycol diacrylate;

7wt. % of 2-hydro-2-phenoxypropyl acrylate (Aronix M-5700 manufactured by Toagosei Co., Ltd.);

1.8wt. % of an initiator, Irgacure 1174, (manufactured by Chiba-Geigy Co.,  
10 Ltd.);

1.2wt. % of an initiator, SEIKUOL-BBI (manufactured by Seiko Chemical Co., Ltd.); and

40wt. % of titanium tetra-n-butoxide "TBT" (manufactured by Nippon Soda Co., Ltd.).

15 The above pattern layer that is formed is coated with the composition by a spin coater and irradiated with energy of  $500 \text{ mJ/cm}^2$  with the use of a high pressure mercury vapor lamp, and thereafter, heat and drying were performed in the oven at  $100^\circ\text{C}$  for 30 minutes to perform curing of the composition, so that a protective layer was formed.

[0072]

20 Thereafter, the color conversion color filter was obtained by formation of the transparent electrode 3 of ITO by a sputtering method. Then, the organic EL layer was formed in the following manner so as to obtain the multicolor light-emitting display element.

[0073]

25 Forming Organic EL Layer (anode, organic layer, and cathode)

FIG. 4 is a layer structure schematic view (a cross-sectional view) of the organic EL layer manufactured in this embodiment. The organic EL layer formed over the top face of the color conversion color filter has a five-layer structure of a hole-injecting layer, a hole transporting layer, a light-emitting layer, an electron  
30 injecting layer, and a cathode.

[0074]

First, a transparent electrode (ITO) was formed by a sputtering method over the entire top face of the protective layer which is formed over the pattern layer of FIG. 2. In patterning, after the ITO is coated with a resist agent (OFPR-800 manufactured by Tokyo Oka Co., Ltd.), a mask that can obtain a line pattern, with a line of 0.096 mm and a pitch of 0.11 mm, is aligned with the pattern of a base conversion layer, and then, light exposure is performed at  $200 \text{ mJ/cm}^2$ ; therefore, the ITO line pattern was obtained with a developing solution (NMD-3 manufactured by Tokyo Oka Co., Ltd.).

[0075]

Next, the hole injecting layer, the hole transporting layer, the light-emitting layer, and the electron injecting layer were sequentially formed without breaking a vacuum after the substrate is put in a resistance heating vapor deposition apparatus. The pressure within a vacuum chamber was reduced to  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  in forming the layers. As the hole injecting layer, 100 nm of copper phthalocyanine (CuPc), which is expressed in the next equation, was stacked. As the hole transporting layer, 20 nm of 4,4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]biphenyl ( $\alpha$ -NPD), which is expressed in the next equation, was stacked. As the light-emitting layer, 30 nm of 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl (DPVBi), which is expressed in the next equation, was stacked. As the electron injecting layer, 20 nm of aluminum chelate (Alq), which is expressed in the next equation, was stacked.

[0076]

Thereafter, this substrate is taken out from the vacuum chamber and was newly put in the resistance heating vapor deposition apparatus, and then, 200 nm of Mg/Ag (weight ratio of 10:1) was formed as the cathode in the direction perpendicular to the anode.

[0077] Embodiment 2

As the coating solution of the protective layer, a mixed high molecular composition, where 40wt. % of di-n-butoxy-bis(triethanolaminate)titanium compound "TAT" (manufactured by Nippon Soda Co., Ltd.) was obtained instead of 40wt. % of TBT for the cross-linking metal contained compound in the photo polymerizable type

high molecule derivative composition in Embodiment 1, is diluted with the solvent which is the same as that of Embodiment 1. The pattern layer formed in Embodiment 1 is coated with this solvent and is cured to obtain the protective film. Thereafter, a color conversion color filter was obtained through the same process and a multicolor light-emitting organic EL display element was manufactured.

[0078] Embodiment 3

Instead of the coating solution for the protective layer in Embodiment 1, more than the following photo polymerizable type high molecule derivative composition was diluted with a solvent, where 65 parts wt. of isopropyl alcohol and 35 parts wt. of water are mixed, so that the solid content is 60wt. %:

35wt. % of glycerol poly glycidyl ether poly acrylate (Denacol DA-314 manufactured by Nagase Kasei Co., Ltd.);

10wt. % of pentaerythritol triacrylate (Aronix M-305 manufactured by Toagosei Co., Ltd.);

10wt. % of DPHA (KAYARAD DPHA manufactured by Nippon Kayaku Co., Ltd.);

10wt. % of 2-hydro-2-phenoxypropyl acrylate (manufactured by Aronix M-5700 manufactured by Toagosei Co., Ltd.);

1wt. % of an initiator, Irgacure 651, (manufactured by Chiba-Geigy Co., Ltd.);

1wt. % of an initiator, KAYACURE 2-EAQ (manufactured by Nippon Kayaku Co., Ltd.);

1wt. % of an initiator, SEIKUOL-BBI (manufactured by Seiko Chemical Co., Ltd.); and

32wt. % of tetra-i-propoxide titanium "TPT" (manufactured by Nippon Soda Co., Ltd.)

The pattern layer that is formed in Embodiment 1 was coated with the composition by a spin coater and irradiated with energy of  $500 \text{ mJ/cm}^2$  with the use of a high pressure mercury vapor lamp, and thereafter, heat and drying were performed in the oven at  $100^\circ\text{C}$  for 30 minutes to perform curing of the composition, so that a protective layer was formed. Thereafter, in the same step as Embodiment 1, a color conversion color



filter and a multicolor light-emitting organic EL display element were obtained.

[0079] Embodiment 4

Instead of the coating solution for the protective layer in Embodiment 1, more than the following photo polymerizable type high molecule derivative composition was diluted with a solvent, where 65 parts wt. of isopropyl alcohol and 35 parts wt. of water are mixed, so that the solid content is 60wt. %:

35wt. % of isocyanuric acid EO modified diacrylate (Aronix M-215 manufactured by Toagosei Co., Ltd.);

15wt. % of oligoester polyacrylate (Aronix M-8030 manufactured by Toagosei Co., Ltd.);

10wt. % of phthalic acid epoxy acrylate (Denacol DA-721 manufactured by Nagase Kasei Co., Ltd.);

1wt. % of an initiator, Irgacure 1174, (manufactured by Chiba-Geigy Co., Ltd.);

1wt. % of an initiator, SEIKUOL-BBI (manufactured by Seiko Chemical Co., Ltd.);

1wt. % of an initiator, KAYACURE 2-EAQ (manufactured by Nippon Kayaku Co., Ltd.); and

32wt. % of zircontetra isopropoxide compound

The pattern layer that is formed in Embodiment 1 was coated with the composition by a spin coater and irradiated with energy of 500 mJ/cm<sup>2</sup> with the use of a high pressure mercury vapor lamp, and thereafter, heat and drying were performed in the oven at 120°C for 30 minutes to perform curing of the composition, so that a protective layer was formed. Thereafter, in the same step as Embodiment 1, a color conversion color filter and a multicolor light-emitting organic EL display element were obtained.

[0080]

The protective layers formed in the above embodiments are each a smooth film, the heat resistant temperature is greater than or equal to 140°C, with the concavity and convexity of the surface is 0.2 μm, which was also a preferable protective layer without eroding the coloring matter. As the heat resistant temperature of such a protective layer, T<sub>g</sub> is one guide.

[0081] Comparative Example 1

Instead of the protective layer in Embodiment 1, a protective layer was obtained on the pattern layer by spin-coating a hard coating agent (KAYARADM-010 manufactured by Nippon Kayaku Co., Ltd.) formed of ultra-violet curable multifunctional acrylate-based oligomers or the like, light-exposing with the amount of light of 500 mJ/cm<sup>2</sup> (365 nm), and further baking at 80°C.

[0082]

Hereinafter, a transparent electrode was formed over the top face of a protective layer by the same method as Embodiment 1; therefore, a color filter was obtained. Further, an organic EL element (an anode, an organic layer, and a cathode) was formed.

[0083] Comparative Example 2

Instead of the protective layer in Embodiment 1, a protective layer was obtained on the pattern layer by spin-coating a solution, where 95 parts wt. of multifunctional acrylate-based photo-curing type resin (EM-90 manufactured by Arakawa Chemical Industries, Ltd.) and 5 parts wt. of a polymerization initiator (Irgacure 184 manufactured by Ciba Special Chemical Corp.) are added to be dissolved, light-exposing with the amount of light of 1500 mJ/cm<sup>2</sup> (365 nm), and further heating at 80°C.

20 [0084]

Hereinafter, a transparent electrode was formed over the top face of a protective layer by the same method as Embodiment 1; therefore, a color filter was obtained. Further, an organic EL element (an anode, an organic layer, and a cathode) was formed.

25 [0085] Comparative Example 3

Instead of the protective layer in Embodiment 1, a protective layer was obtained on the pattern layer by coating a thermosetting protective agent (HP-1009 manufactured by Hitachi Chemical Co., Ltd.) formed of a double-fluid epoxy-based resin which has conventionally been used as a highly flat and transparent protective film, under the spin coating condition of 700 rpm/10sec., and drying the protective agent by

prebaking (80°C/2 minutes + 100°C/2 minutes) and post-baking at 200°C/an hour in an oven.

[0086]

Hereinafter, a transparent electrode was formed over the top face of a  
5 protective layer by the same method as Embodiment 1; therefore, a color filter was  
obtained. Further, an organic EL element (an anode, an organic layer, and a cathode)  
was formed.

[0087] Comparative Example 4

Instead of the protective layer in Embodiment 1, a protective layer was  
10 obtained on the pattern layer by spin-coating an inorganic coating agent (manufactured  
by Nissan Kagaku Co., Ltd.), where an inorganic compound containing SiO<sub>2</sub> as its main  
component is made complex, drying at 80°C for 5 minutes, and baking at 150°C for an  
hour in the oven.

[0088]

15 Hereinafter, a transparent electrode was formed over the top face of a  
protective layer by the same method as Embodiment 1; therefore, a color filter was  
obtained. Further, an organic EL element (an anode, an organic layer, and a cathode)  
was formed.

[0089] Evaluation

20 Evaluation results of the above 8 elements (Embodiments 1 to 4, Comparative  
Examples 1 to 4) will be collectively shown in Table 1 below. Note that an evaluation  
method and a result of each item will be explained after Table 1.

[0090]

[Table 1]

	protective layer film thickness ( $\mu\text{m}$ )	smoothness	dis- connection Situation of transparent electrode	pencil hardness	peeling test	element lifetime	effect on fluorescent material
Embodiment 1	10	$<\pm 0.2\mu\text{m}$	○	6H	○	○	○
Embodiment 2	10	$<\pm 0.2\mu\text{m}$	○	5H	○	○	○
Embodiment 3	10	$<\pm 0.2\mu\text{m}$	○	5H	○	○	○
Embodiment 4	10	$<\pm 0.2\mu\text{m}$	○	5H	○	○	○
Comparative Example 1	11	$<\pm 0.2\mu\text{m}$	○	5H	×	×	×
Comparative Example 2	10	$<\pm 0.2\mu\text{m}$	○	4H	×	Δ	Δ
Comparative Example 3	10	$<\pm 0.2\mu\text{m}$	○	4H	○	×	×
Comparative Example 4	1	$>\pm 8\mu\text{m}$	×	5H	○	○	○

Note: in the Table, ○: preferable, Δ: normal, and ×: defective

[0091] Evaluation 1: protective layer film thickness

The height from the surface of the transparent supporting substrate to the  
5 surface of the protective layer was set as the protective layer film thickness. The use  
of the protective layer of the present invention made it possible to form a protective film  
of a fluorescent material with a thickness of approximately 10  $\mu\text{m}$ .

[0092] Evaluation 2: smoothness (level difference of filter)

The level difference of the surface of a protective film formed over a color conversion filter was evaluated by the roughness gauge (DEKTAK IIA manufactured by ULVAC Inc). According to the protective layer of the present invention, height distribution (concavity and convexity of the surface) of the protective layer after film formation was within  $\pm 0.2 \mu\text{m}$ , which is preferable, and pattern defects such as disconnection and short circuit of the transparent electrode were not seen.

[0093]

In a case of an inorganic coating agent (Comparative Example 4), the thickness of a protective layer was approximately  $1 \mu\text{m}$ , leveling for filling the level difference was not performed, and the level difference of the filter was greater than or equal to  $\pm 8 \mu\text{m}$ . In this case, , disadvantages such as disconnection and short circuit were caused in a pattern of the transparent electrode formed over the top surface thereof; therefore, it can be said that the protective layer is inappropriate for practical application.

15 [0094] Evaluation 3: pencil hardness

The pencil hardness was measured by the pencil hardness test based on JIS standard. It was found that all the elements had hardness of 5H or more in the present invention.

[0095] Evaluation 4: peeling test

20 The adhesion property of a protective layer formed over a glass substrate was evaluated by a crosshatch test method of peeling of 1 mm based on JIS standard. The adhesion property of 9 points or more is denoted by  $\circ$ . The adhesion property of the protective layer of the present invention was preferable.

[0096] Evaluation 5: element lifetime

25 FIG. 5 shows plotted changes with time of dark spot sizes in Embodiments 1 to 3 and Comparative Example 2. The elements were kept under nitrogen gas stream, and dark spot growth in a light-emitting portion ( $2 \text{ mm} \square$ ) was observed by an optical microscope. It was found that the protective layer of the present invention has effects of blocking components such as moisture and a monomer, which is originally contained or generated from the fluorescent material or a coupled layer due to heat in element

30

driving and which deteriorates an organic EL element and suppressing the dark spot growth.

[0097] Evaluation 6: effect on fluorescent material

Each element of Embodiments 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 4 was  
 5 kept under nitrogen airflow and evaluated according to a change of CIE chromatic coordinate in monochrome emission. It was confirmed that, in Embodiments 1 to 4, the fluorescent material was protected in the protective layer of the present invention so that the fluorescent material served stably after formation of the organic EL element.

[0098]

10 [Effect of the Invention]

As described above, according to a color filter of the present invention, all of the following problems can be solved:

- (i) not causing pattern erosion or deactivation of functionality of a fluorescent layer;
- 15 (ii) being capable of filling the steps of the color conversion pattern layer and of forming as thin film as possible (approximately several  $\mu\text{m}$ ) in order to maintain the viewing angle characteristic preferable;
- (iii) having a preferable light-transmitting property;
- (iv) having heat resistance;
- 20 (v) having a smooth surface;
- (vi) having a preferable adhesion property to the pattern layer and a substrate;
- (vii) having excellent chemical resistance;
- (viii) having excellent moisture resistance;
- 25 (ix) having no residual monomer nor degasification such as a solvent;
- (x) being provide with a certain amount of mechanical strength;
- (xi) having a film without a foreign matter protrusion; and
- (xii) having resistance to succeeding manufacturing step.

Accordingly, coloring with a high luminance and high efficiency due to the excellent  
 30 color conversion characteristic and light emission which is stable for the long term can

be obtained; therefore, an excellent organic multi-color light-emitting display element can be manufactured inexpensively and easily.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A cross-sectional schematic view showing an example of a color filter of the present invention having a color resolution pattern layer of a liquid crystal display device or the like.

[FIG. 2] A cross-sectional schematic view showing an example of a color conversion type color filter of the present invention having a color conversion pattern layer.

[FIG. 3] A cross-sectional schematic view only of a supporting substrate and the color conversion pattern layer of the color filter shown in FIG. 2.

[FIG. 4] A cross-sectional schematic view showing an example of an organic multicolor light-emitting EL display element equipped with a color filter of the present invention.

[FIG. 5] A graph showing the growth state of the dark spot in a light-emitting portion which is preserved under nitrogen airflow in the color display elements shown in Embodiments 1 to 3 and the Comparative Example 2.

[Description of the Numerals]

1. supporting substrate (glass), 2. pattern layer, 3. transparent electrode, 4. protective layer, 5. organic stacked film for organic EL element (hole injecting layer/hole transporting layer/light-emitting layer/electron injecting layer), 6. cathode electrode, and 7. passivation film.

Continued from the front page

(72) Inventor: Takeshi Kawaguchi

c/o Fuji Electric Co., Ltd.

1-1, Tanabe-shinden, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken

5 F Term (reference) 2H048 BA45 BB02 BB10 BB28 BB37

BB41

3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB17

AB18 BB00 BB06 CA01 CB01

DA00 DB03 EB00 FA01

10